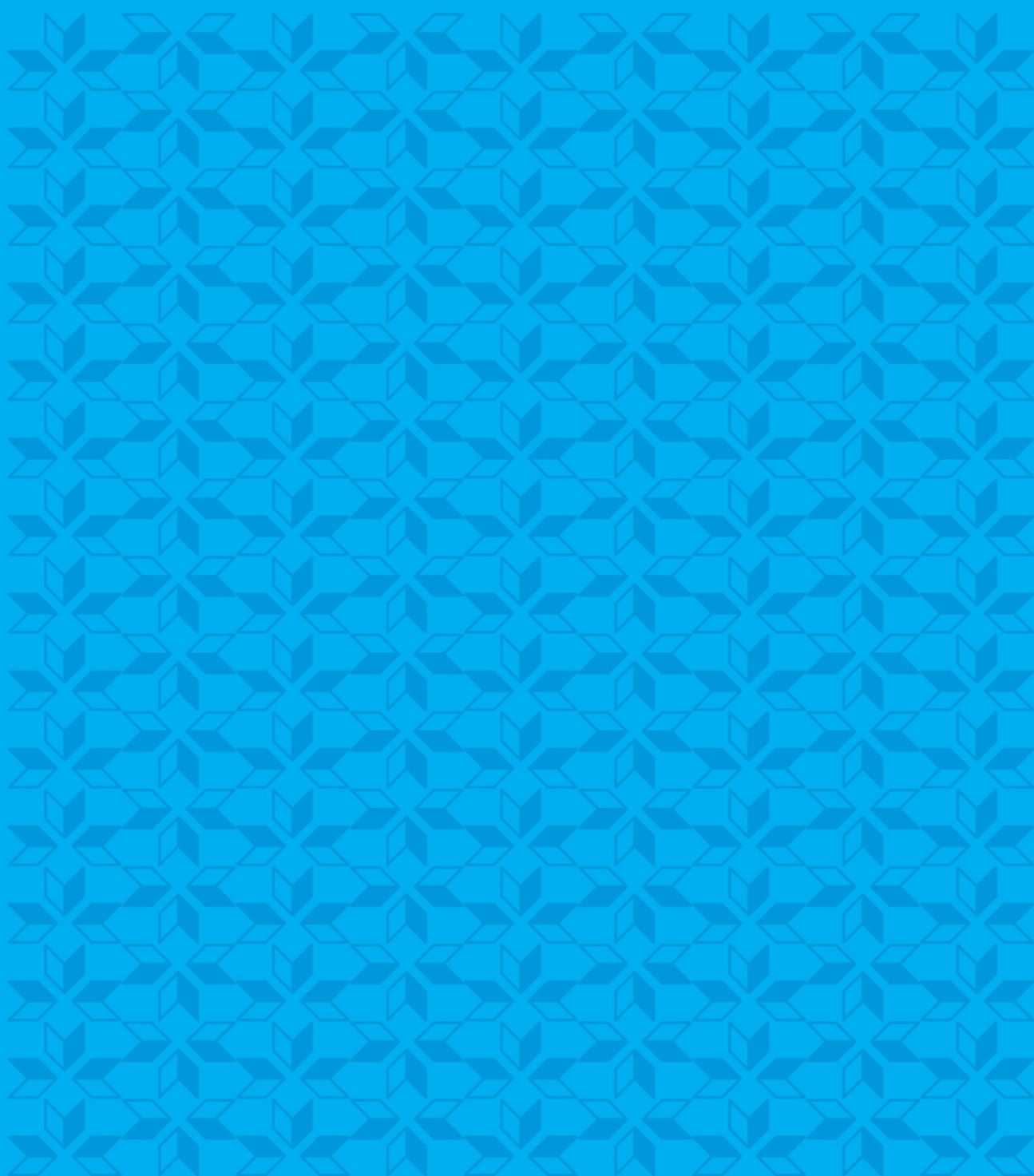


Enseñanza de Ingeniería Química en Planta Piloto

Procesos y control: lo que no estaba en los libros

endem
libros de grado

Claudia M. Bidabehere | Antonela B. Orofino



Enseñanza de Ingeniería Química en Planta Piloto

Procesos y control: lo que no estaba en los libros

Claudia M. Bidabehere

Antonela B. Orofino



Bidabehere, Claudia M

Enseñanza de Ingeniería química en planta piloto: procesos y control: lo que no estaba en los libros / Claudia M Bidabehere; Antonela B. Orofino. - 1a ed. - Mar del Plata: EUDEM, 2020.

Libro digital, PDF

Archivo Digital: descarga y online

ISBN 978-987-4440-75-4

1. Química. I. Orofino, Antonella B. II. Título
CDD 540

Queda hecho el depósito que marca la Ley 11.723 de Propiedad Intelectual.

Prohibida su reproducción total o parcial por cualquier medio o método, sin autorización previa de los autores.

ISBN 978-987-4440-75-4

Este libro fue evaluado por el Dr. Daniel Damiani

Primera edición: mayo 2020

© 2020, Claudia M. Bidabehere - Antonela B. Orofino

© 2020, EUDEM

Editorial de la Universidad Nacional de Mar del Plata

3 de Febrero 2538 / Mar del Plata / Argentina

Arte y Diagramación: Luciano Alem - Agustina Cosulich



Libro
Universitario
Argentino

*A la familia,
origen y motivo de vida*

Cuéntame y olvidaré,
Muéstrame y entenderé,
Involúcrame y aprenderé.

CONFUCIO

CONTENIDO

Prólogo	9
Prefacio.....	11
Introducción	15
1.1 Objetivos generales de la enseñanza en planta piloto.....	15
1.2 Objetivos específicos de los laboratorios de procesos químicos y control de procesos	15
1.3 Modalidad ideal: problemas abiertos con trabajo grupal y discusiones intergrupales	16
1.4 Motivación: el entusiasmo para alcanzar los objetivos	18
1.5 El tiempo y los recursos: tiranos que limitan los problemas abiertos	18
1.6 Estructura por capítulo.....	19
Caracterización experimental de sistemas.....	21
2.1 Definiciones básicas	21
2.2 Resolución de ecuaciones dinámicas mediante la Transformada de Laplace	24
Ej. 2-1 Termómetro de bulbo	25
2.3 Parámetros estáticos y dinámicos.....	26
Ej. 2-2 Soldado de termocupla tipo J y caracterización sin junta fría.....	27
Ej. 2-3 Determinación de sensibilidad de instrumentos de ganancia variable: conductimetría...	29
2.4 Sistemas de primer orden: procesos simples y sensores.....	31
Ej. 2-4 Velocidad de respuesta de conductímetros para cambios térmicos	32
2.5 Determinación experimental de ganancia y tiempo de respuesta de sensores y procesos de primer orden	33
Ej. 2-5 Caracterización de transmisor de temperatura RTD construido en la planta: selección de ganancia y modificación de la dinámica.....	35
Ej. 2-6 Ejemplo de respuesta de un proceso lineal a un impulso: mezcla perfecta en un tanque	38
2.6 Simulación de sistemas reales: limitaciones en la generación de la perturbación, velocidad de sensores y frecuencia en la adquisición de datos	39
Ej. 2-7 Errores relacionados con la metodología en el procesamiento de datos.....	39
2.7 Apartamiento de la linealidad. Linealización	40
Ej. 2-8 Linealización teórica y aproximación práctica en sistemas no lineales	41
2.8 Verificación experimental de linealidad de un proceso	43
Resumen del Capítulo 2.....	44
Nomenclatura del Capítulo 2	45
Reactores Homogéneos Ideales	47
3.1 Reactores químicos	47

Reactores libres de gradientes o mezcla perfecta	47
Reactores tubulares (TUB) ideales o de flujo pistón (RFP)	48
3.2 Cinética química	48
Reactores TAD y TUB ideales	49
Determinación de Constantes de Velocidad y Tiempo de Vida medio	50
Determinación de la energía de activación	51
3.3 Criterio de selección de reacciones de estudio	52
Grado de avance - Reacción irreversible (2º orden) seguida por conductimetría	53
Evaluación de la conversión	54
Ej. 3-1 Determinación de conductividad equivalente en sistemas no diluidos (reactivos puros)	55
Ej. 3-2 Reactor mezcla perfecta de laboratorio operado por lotes	57
3.5 Reactor tubular (TUB)	61
Ej. 3-3 Reactor Tubular (TUB CE 100 – GUNT)	62
3.6 Comparación de reactores ideales: TAD y TUB en estado estacionario	66
3.7 Tanque agitado continuo a escala piloto	67
Ej. 3-4 Tanque agitado continuo escala piloto	70
3.8 Saponificación en reactor por lotes a escala piloto	72
Ej. 3-5 Fabricación de jabón azufrado para salita asistencial Santa Rita	74
Resumen del Capítulo 3	77
Nomenclatura del Capítulo 3	78
Reactores Reales	81
4.1 Definiciones básicas	81
4.2 Distribución de tiempos de residencia en reactores homogéneos	87
Ej. 4-1 Determinación experimental de la distribución de tiempos de residencia (DTR) en reactor homogéneo TAC escala piloto	89
Ej. 4.2 Prueba de flujo TUB CE100 GUNT	93
4.3 Distribución de tiempos de residencia en reactores heterogéneos	95
Ej. 4-3 DTR reactor TAC catalítico heterogéneo tipo Robinson – Mahoney	96
Ej. 4-4 DTR reactor TAC catalítico heterogéneo tipo Carberry	100
Distribución de tiempos de residencia en lechos fijos	103
Ej. 4-5 DTR en lechos fijos	104
Ej. 4-6 DTR en filtro de uso doméstico para tratamiento de agua para consumo humano (elemento de volumen pequeño)	109
Resumen del Capítulo 4	112
Nomenclatura del Capítulo 4	114

Reactores Heterogéneos.....	117
5.1 Propiedades de los catalizadores	117
5.2 Factores que determinan la eficiencia de un reactor	117
5.3 Criterio de selección de reacciones de estudio: aplicación y servicio.....	118
5.4 Equilibrio.....	122
Determinación de parámetros de equilibrio en TAD catalítico operado por lotes.....	125
Ej. 5-1 Equilibrio de ablandamiento de agua con resinas SAR en TAD heterogéneo.....	126
Carga del sólido y sensibilidad paramétrica.....	127
Equilibrio y tiempo medio de saturación en reactores continuos	129
Ej.5-2 Determinación de equilibrio y curva de saturación con columna ablandadora de agua.	131
Comparación de datos de equilibrio obtenidos con reactores TAD y continuos.....	133
5.5 Transitorio de sistemas con reacción y difusión	133
Etapas de reacción y parámetros cinéticos.....	133
Balances en la partícula	135
Simplificaciones en el diseño de reactores	137
Evaluación de mecanismos controlantes y parámetros cinéticos en medio infinito.....	140
Ej. 5-3 Reacción de dealcalinización	145
5.6. Resistencia a la transferencia de masa en sólidos porosos: estudios con reactores de mezclado ideal.....	147
Reactor libre de gradientes con partículas suspendidas operado por lotes	147
Ej. 5-4 Reactor con agitación por inyección de aire	148
Reactor libre de gradientes con partículas porosas continuo.....	150
Ej.5-5 Reactor piloto TAC catalítico tipo Robinson-Mahoney (canasta fija)	153
Ej. 5-6 Reactor piloto TAC catalítico tipo Carberry (soporte-turbina).....	155
Lechos fijos con flujo pistón - Determinación experimental de ka^{-1}	157
Ej. 5-7 (a) Determinación de resistencias difusivas en lechos fijos escala laboratorio	159
5.7 Apartamientos del flujo ideal en lechos fijos	161
Determinación de n y del número de Pe en sistemas con difusión instantánea.....	162
Ej.5-7 (b) Estimación de n y Pe en lechos fijos escala laboratorio	163
5.8 Correlación de parámetros.....	164
Ej. 5-8 Determinación de resistencias difusivas en filtros de agua domésticos.....	167
Resumen del Capítulo 5:.....	169
Nomenclatura del Capítulo 5	170
Dinámica y Control de Procesos.....	173

6.1 Control de nivel	173
Ej. 6-1 Caracterización del proceso: nivel de líquido en tanque con variación de caudal	173
Lazo de control simple y sus componentes.....	177
Ej. 6-2 Sistema de control de nivel	179
6.2 Control de Temperatura.....	184
Ej. 6.3 Caracterización de la dinámica de un intercambiador de placas	187
Ej. 6-4 Ajuste de controladores PID por el método de las aproximaciones sucesivas	192
Ej. 6.5 Control de temperatura en un condensador de tubos y coraza	203
Ej. 6-6 Control de temperatura en reactor TAD escala piloto empleado en la obtención de jabón azufrado.	206
Resumen del Capítulo 6.....	207
Nomenclatura del Capítulo 6	209
Bibliografía	211
Apéndice 1 - Simbología Normalizada.....	217
Apéndice 2 - Termocuplas	221
Apéndice 3 - Conductimetría.....	223
Apéndice 4 - Datos sobre Reactivos y Catalizadores.....	229
Apéndice 5 - Formulas de Aproximación Lineal	231

PROLOGO

He aceptado con mucho placer la invitación para prologar este libro cuyo foco central, reflejado en su título, es la enseñanza de la ingeniería química mediante prácticas experimentales en una planta piloto. El libro es el resultado de una larga historia que se inicia a comienzos de los '70 cuando se destina un espacio del Departamento de Ingeniería Química en la entonces nueva sede de la Facultad de Ingeniería, a una planta piloto con fines docentes. Con el esfuerzo de varios docentes de esa época se montó una caldera con sus líneas de agua y vapor, un equipo de ablandamiento de agua, un intercambiador de calor, un sistema de cañerías con válvulas y elementos de control y muy poco más.

La planta piloto estaba destinada a realizar unas pocas prácticas experimentales en los cursos de Operaciones Unitarias y en Dinámica y Control de Procesos. Sin embargo, cuestiones presupuestarias y la falta de docentes con dedicación exclusiva para el mantenimiento y reparación de equipos, compra de los insumos necesarios y preparación de todo lo necesario para que la práctica funcionara en presencia de los alumnos, hicieron que muchos alumnos no pasaran por la planta o, en el mejor de los casos, fueran meros actores de reparto de una práctica experimental demostrativa en escala piloto. Los ingenieros químicos de entonces recibían una excelente formación teórica y eran capaces de resolver problemas de distinta complejidad. Pero faltaba algo esencial que era la formación experimental necesaria para el desempeño profesional. El ingeniero que se desempeña en una planta de producción debe ser capaz de manejar distintas contingencias relacionadas con su funcionamiento. Debe tomar decisiones ante situaciones de fallas y roturas de equipos o de elementos de control o suministros, que se presentan en forma aleatoria. Un buen manejo de conceptos teóricos asociado a una adecuada formación experimental resulta necesario para su desempeño profesional.

¿Cómo se activó la puesta en marcha de un conjunto de prácticas experimentales en escala piloto? Esto se logró a través de un deporte que se practica periódicamente en toda carrera universitaria que se precie de tal, que es el cambio del plan de estudios. Periódicamente se crean comisiones, se modifican nombres de asignaturas y contenidos, se cambian correlativas y otras cuestiones. Pero si el cuerpo docente es el mismo, el cambio de plan no produce un cambio cualitativo en la formación del ingeniero. Sin embargo, hubo un punto de inflexión en uno de los cambios de planes cuando se otorgó la formalidad de asignaturas independientes a la Plantas Piloto de Operaciones Unitarias y a la de Procesos y Control. Ahora era absolutamente necesario que los alumnos fueran actores de la Planta Piloto y se consustanciaron en forma directa con cada una de las prácticas experimentales. Debían aprobar estas asignaturas experimentales para recibir sus títulos de ingenieros.

Se hizo necesario entonces constituir un cuerpo docente y de auxiliares técnicos para llevar esta propuesta a la práctica. Resultaba claro que era imprescindible contar con ingenieros con experiencia profesional y el apoyo de un taller mecánico. El problema era la dedicación que pueden prestar a estas tareas quienes tienen una actividad primaria en su trabajo fuera de la Facultad. La solución fue designar un docente con dedicación exclusiva y enorme vocación para enfrentar el desafío, para planificar y dirigir las actividades con la participación y asesoramiento de ingenieros con experiencia

profesional. La Dra. Ing. Claudia Bidabehere, desempeñando este rol, ha logrado implementar una serie significativa de trabajos experimentales en cada una de las Plantas Piloto, donde los alumnos han pasado del rol de esporádicos espectadores a actores principales en cada una de las prácticas en las que participan.

El libro, escrito en conjunto por las Dras. Bidebehere y Orofino analiza una serie de prácticas experimentales relacionadas con la ingeniería, la dinámica y el control de procesos. Se describen prácticas cuyo planeamiento requiere una participación importante de los estudiantes (llamados problemas abiertos en el libro), que contribuyen fuertemente a su formación experimental (el conocimiento que surge del planeamiento, observación y análisis de la información experimental recogida). Los ejemplos descriptos podrán inspirar el desarrollo de trabajos prácticos en escala piloto en carreras de ingeniería química, en alimentos y en carreras afines. Sus docentes encontrarán material original y de gran valor didáctico en las páginas del presente libro.

Por último, el libro permite desterrar un viejo mito de la ingeniería química que ligaba los “fierros” al género masculino. Sus dos autoras reivindican implícitamente la cuestión de género a través de su exitoso trabajo en el desarrollo de prácticas experimentales en escala piloto.

Dr. Roberto J. J. Williams

Profesor Emérito de la Facultad de Ingeniería (UNMDP)

PREFACIO

El propósito de este libro es plasmar la experiencia innovadora con la participación activa de estudiantes y docentes de la Universidad Nacional de Mar del Plata en trabajos grupales para la resolución de problemas abiertos, orientados a la mejora de equipos de la Planta Piloto de Ingeniería Química, y a la participación en servicios institucionales y comunitarios.

Los conocimientos y la experiencia adquirida mediante la resolución de problemas abiertos, referidos a ingeniería de procesos químicos y control de procesos principalmente, aunque integrados a conocimientos de asignaturas de ciclo básico e intermedio, son indicados en el texto, destacándose en particular los que no estaban en libros ni en guías de otras universidades.

El Departamento de Ingeniería Química y en Alimentos de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata se ha caracterizado desde sus inicios por su preocupación respecto a una cualidad esencial para un ingeniero: *la capacidad de resolver problemas*. Para entrenarse y poner a prueba sus habilidades necesita de equipamiento adecuado, no solo de laboratorio sino a distintas escalas, y con instrumentos de medición y control industriales. Pero, además, debe contar con algo fundamental: *el tiempo y la atención de docentes que los acompañen en el hacer*. Debería pensarse en dejar una cierta cantidad de experiencias en donde deba tomar decisiones, formular hipótesis y procedimientos, teniendo en cuenta aspectos de seguridad –atendiendo primero a la salud de las personas, luego al cuidado del equipamiento e instrumentos– y finalmente a las condiciones de trabajo y toma de medidas experimentales para el análisis adecuado del tema de estudio y funcionamiento óptimo de equipamiento disponible. Sin embargo, el método habitual de realización de prácticas de laboratorio consiste en seguir las instrucciones precisas de guías que dejan poco espacio a la imaginación y colocan al estudiante en una posición pasiva en la toma de decisiones. Por otro lado, la repetición continua de las mismas prácticas a lo largo de ciclos lectivos no contribuye al crecimiento continuo del docente en el área específica de su enseñanza, que muchas veces no coincide con sus actividades extra académicas, ya sean en la industria o en la investigación.

Es deseable que se pueda aprovechar al máximo el tiempo compartido por estudiantes y docentes en el ámbito de aprendizaje, y eso no debería incluir solamente el traspaso de conocimientos, sino la intención de que sean aplicables y útiles a la sociedad. Esta ha demostrado ser la principal motivación en los trabajos.

En este sentido, los problemas abiertos –nadie sabe exactamente la solución, incluido el docente– orientados a la mejora del lugar de trabajo para el beneficio de quienes nos sucederán en nuestro rol de estudiantes o docentes –con reconocida incidencia en la calidad de la enseñanza según evaluaciones oficiales de la CONEAU– o al mantenimiento y optimización de un servicio institucional –tal como la producción en la Planta Piloto de Ingeniería Química de agua tratada para uso en laboratorios de la Facultad de Ingeniería e Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA)– o la participación en un servicio comunitario; son ideales, en especial si se desarrollan grupalmente. No sólo por la mejora del laboratorio o el servicio brindado, que debe ser

visto como beneficio secundario, producto del principal que es el proceso de aprendizaje, enriquecido por sentir la resolución de un problema como un desafío y el entusiasmo de ser útil; sino además por la alegría y tranquilidad de haber probado nuestra capacidad de trabajar en grupo.

Se espera que la lectura de este libro sea de utilidad a docentes de asignaturas prácticas de Ingeniería Química y carreras afines en general. En el ámbito de la Universidad Nacional Mar del Plata podría ser consultado en particular por estudiantes de la unidad académica, dado que algunos de los ejemplos introducidos dieron lugar a las prácticas pautadas de Laboratorio de Reactores y Control, asignatura del último año de la carrera de Ingeniería Química. Sin embargo, su principal característica es la de reunir valiosa información técnica y conocimientos prácticos y teóricos que exceden el nivel de grado, acopiados a lo largo de los años y ordenados de manera tal que pueda servir de punto de partida, a docentes y estudiantes, para enfrentar futuros problemas abiertos a realizarse como trabajos especiales. A esta información puede accederse en forma puntual para profundizar sobre algún tema específico o, mediante una lectura transversal del libro, para integrar valiosos conocimientos producto del análisis crítico de experiencias que, aunque a veces parecen fallidas, siempre son exitosas ya que conducen a mejoras técnicas y correcciones en el pensamiento y enfoque teórico. Eventualmente también es posible que la consulta a este libro sea de interés a docentes y estudiantes de otras carreras en la Facultad de Ingeniería -que podrían utilizar o ya utilizan algunos de los equipos de la Planta Piloto de Ingeniería Química- y también de otras universidades extranjeras o regionales con interés de intercambiar ideas -como en la experiencia compartida con estudiantes y docentes de la Planta Piloto de la Facultad de Ingeniería de Olavarría, Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, descrita en el Capítulo 5.

Agradecemos al Departamento y especialmente a los docentes que nos precedieron, muchos de ellos oriundos de la Universidad Nacional de La Plata, especialmente a Roberto Williams, por su apoyo y ejemplo. A Ferrari y Gutiérrez, por haber fundado con visión y entusiasmo la Planta Piloto de Ingeniería Química y sus primeros equipos. A Celso Aldao por su apoyo, a Silvia Ceré por su amistad sincera que alentó decisiones que hicieron posible la escritura de este libro. Particularmente a María de las Mercedes Ruzzo por su dedicación y transparencia en las tareas de Gestión y Dirección del Departamento. Un agradecimiento especial a Laura Fasce, por la atención, el tiempo y la energía puesta en enriquecedoras charlas respecto al Capítulo 5. También a los Consejeros Departamentales y Académicos de la Facultad de Ingeniería por apoyar requerimientos especiales, teniendo en cuenta las características únicas de las tareas desarrolladas en la planta. A Teresita Cuadrado por participar en reuniones de Consejo Departamental que resolvieron la incorporación de un cargo técnico anual para el taller, decisivo para infinidad de mejoras en seguridad y de mantenimiento de la Planta Piloto de Ingeniería Química. Por supuesto, debemos gratitud y reconocimiento a los docentes que han trabajado en la implementación de nuevas prácticas de Laboratorio de Reactores y Control, incluyendo entre ellos a los técnicos que nos enseñaron y enseñan: Alberto Mosconi, Francisco Juanes, Adolfo Pellicano, Sandra González, Pablo Frenzel, Gustavo Wagner; por mencionar a quienes se destacan por el muy valioso aporte realizado debido a su experiencia en la industria o esfuerzo, y además por ser los de mayor tiempo de permanencia en la planta, ya que mencionar la totalidad de docentes a lo largo de tantos años implicaría elaborar una lista demasiado extensa para incluir sin temor a olvidar alguno.

Finalmente, agradecemos a los estudiantes que apoyaron con auténtico interés las mejoras en equipos y prácticas, por hacer gratificante el enseñar y aprender en la Planta Piloto.

INTRODUCCIÓN

1.1 Objetivos generales de la enseñanza en planta piloto

El objetivo general del trabajo en planta es *capacitar para solucionar un problema real*, de manera *responsable y atenta* que contemple la *seguridad de personas y la preservación del medio ambiente*.

Además, desde hace años se ha establecido desde el inicio de actividades que nuestra propuesta –la de quienes trabajamos en la Planta Piloto- se basa en dar prioridad a lo que nos convierta en *mejores profesionales y personas*. Creemos que es tan importante contribuir en la mejora de los conocimientos y la capacidad académica de los egresados como lograr una toma de conciencia del compromiso social que debemos tener quienes afortunadamente accedimos a una educación pública de nivel, estimular un sentido de pertenencia con la unidad académica, fomentar *actitudes humanas responsables* que la prestigien, alcanzar un convencimiento genuino y profundo sobre la necesidad y ventaja de trabajar en equipo y evitar el individualismo.

1.2 Objetivos específicos de los laboratorios de procesos químicos y control de procesos

Las asignaturas prácticas de Ingeniería Química suelen separarse en las relacionadas con procesos que involucran reacciones químicas de aquellas que se ocupan de procesos físicos, operaciones de transferencia de cantidad de movimiento, calor y masa. En la Facultad de Ingeniería de la UNMdP, por ejemplo, la asignatura Laboratorio de Reactores y Control (LRC) es obligatoria y pertenece al último año de la carrera de Ingeniería Química. Los objetivos de enseñanza de LRC son interiorizar al estudiante sobre los aspectos fundamentales de diseño y operación de los equipos industriales relacionados con las materias centrales y de especialización de la carrera: Ingeniería de las Reacciones Homogéneas, Ingeniería de las Reacciones Heterogéneas, Dinámica y Control de Procesos, asignaturas de grado de cuarto y quinto año de Ingeniería Química. Los objetivos específicos de LRC entonces están relacionados y forman parte los objetivos de estas asignaturas, que se resumen a continuación.

El objetivo de las asignaturas Ingeniería de las reacciones químicas es el *diseño del reactor industrial*, que según el número de fases presentes es homogéneo (una sola fase) o heterogéneo (dos o más fases). Estas asignaturas requieren de conocimientos adquiridos en cursos previos, que introducen los fundamentos de cinética química y los fenómenos de transporte, imprescindibles para poder abordar problemas de *cambio de escala*, capacidad que distingue al ingeniero químico de carreras profesionales afines. El objetivo de las asignaturas que estudian la dinámica y el control de los procesos de la carrera de Ingeniería Química es el *estudio y control de variables de interés en distintos procesos industriales*, estrategias de *automatización*, y también nociones sobre *instrumentos de medición y control*. La importancia de estos objetivos se comprende si se tiene en cuenta que mantener variables de proceso (tales como nivel, presión, temperatura, caudal y composición) en un valor deseado, es crucial por razones de seguridad, calidad de producto, económicas y ambientales.

En Laboratorio de Reactores y Control no sólo se pretende la afirmación de los conceptos vertidos en las asignaturas mencionadas, sino también enfocar la atención en detalles de índole práctica, que posibiliten el manejo experimental de equipos, así como la transmisión de criterios prácticos sobre formas de medición y control, la investigación en la influencia de variables operativas, observar problemas de puesta en marcha, y adquirir conocimientos sobre construcción y montaje de equipos.

Comprendidos los objetivos específicos, su importancia y extensión, es importante visualizarlos como un fin pero también un medio para alcanzar los quizás más apreciados y distintivos objetivos generales del trabajo en planta. Por ejemplo, es importante el determinar un coeficiente de transferencia de masa que afecta la eficiencia de un proceso químico, pero es más importante aún haber adquirido destrezas y actitudes indispensables para enfrentar futuros problemas con iniciativa, creatividad, responsabilidad, espíritu crítico y confianza en las propias capacidades y en la relación con los demás.

En el ejercicio profesional es muy difícil que nos encontremos exactamente con la misma actividad realizada en un laboratorio de nuestra casa de estudio. Justamente tenemos que “ingeniarnos” para resolver “problemas” permanentemente. La capacidad para resolver problemas no aumenta proporcionalmente con el tamaño y equipamiento de un laboratorio. Es cierto que se necesitan elementos para poder realizar las prácticas, y que nos vamos a sentir más confiados cuanto mayor familiarización tengamos con elementos de uso industrial. Pero imaginemos contar con un número ilimitado de equipos e instrumentos a nuestra disposición, contar en la planta con todo lo que existe hoy para producción, investigación y desarrollo de productos. Aún esta situación, que sabemos no es posible, no nos va a permitir lograr el verdadero objetivo. El avance científico y tecnológico, la economía, inclusive simples cambios triviales de carácter humano hacen que no haya experiencia suficiente que nos permita anticipar todas las respuestas a cualquier situación siempre. Esto no debe sentirse como algo intimidante sino estimulante: no existen los problemas, existen los desafíos y los vamos a resolver, con satisfacción inclusive, si tenemos la actitud correcta.

Una vez definidos los objetivos, es importante analizar el modo o metodología para alcanzarlos y también el deseo o motivación para alcanzar los logros.

1.3 Modalidad ideal: problemas abiertos con trabajo grupal y discusiones intergrupales

Mejorar la calidad de la enseñanza en ingeniería requiere que el conocimiento adquirido por los estudiantes gane significación, a la vez que permita la actualización permanente del docente, no sólo en lo que hace a los métodos pedagógicos, sino que también en los avances tecnológicos constantes. El aporte que en este sentido puede hacer el desarrollar integralmente prácticas de laboratorio destinadas a resolver un problema real, donde estudiantes y docentes participen simultáneamente con una visión compartida de los objetivos del trabajo, es fundamental.

La búsqueda de soluciones desconocidas para el mismo docente y la vinculación del tema con los problemas específicos de índole práctica en equipos de uso actual enriquecen el aprendizaje e incentivan actitudes y aptitudes indispensables para el futuro del desarrollo profesional, como la

capacidad de participación en un trabajo grupal, la iniciativa y el interés por comunicarse con profesionales y técnicos de otras disciplinas.

Por otro lado, se sabe que una de las falencias de las carreras de ingeniería en general está en la transmisión del conocimiento, el expresarse y confrontar ideas. Los estudiantes trabajando en grupo deben adaptarse a compartir y atender otras opiniones, exigir formalidad y también brindarse al trabajo con otros. En las discusiones intergrupales tienen la oportunidad de explicar lo que está haciendo el grupo, eventualmente recibir ideas de sus pares, siendo una instancia para poner a prueba su capacidad de comunicar y a la vez de escuchar.

Desde el momento en que se inició la experiencia de integrar a los estudiantes que voluntariamente desearon participar en actividades como las descritas, se abrieron las puertas del Taller de Ingeniería Química como un espacio integrado a la Planta Piloto y se visualizaron las tareas de laboratorio como un desafío para docentes y estudiantes; no existían las prácticas de ingeniería de las reacciones, ni homogéneas ni heterogéneas, solo existían algunas de las prácticas de control descritas en la sección 6.1. Hoy el equipamiento para el estudio de reactores puede considerarse adecuado, para el estudio de la dinámica y control de procesos creció -inclusive se comparten unidades didácticas y estudiantes de otras carreras lo utilizan. Aún en mayor medida se ha logrado el incremento de conocimiento y la experiencia de quienes trabajan en la planta.

Este modo de trabajo con problemas abiertos permitió mejoras sustanciales del lugar de trabajo, reconocidas desde sus inicios por el Premio de Mejoramiento de la Calidad otorgado por la FI de la UNMDP en su 30 aniversario. Más aún, esta metodología permitió mejoras significativas en la calidad de la enseñanza, calificada de excelencia por organismos evaluadores como la CONEAU. Basta decir que la totalidad de las prácticas de reactores que se describen eran inexistentes dos décadas atrás, al igual que las prácticas de control de temperatura. Antes que proyectos para mejoramiento de la enseñanza como FOMEC y PROMEI financiaran la adquisición de equipamiento, la puesta en valor del ya existente –aquellos queridos y enormes equipos que los primeros docentes de ingeniería asentaron con ilusión- fue una hermosa tarea realizada por manos laboriosas de muchos estudiantes, que de a poco acondicionaron partes e imaginaron prácticas nuevas que pusieron a punto, guiados en esta fase inicial por docentes y el personal técnico del Taller, cuya presencia es indispensable para el desarrollo de tareas en la planta piloto.

Cabe aclarar que un mayor número de prácticas y de estudiantes limita esta modalidad (de trabajos especiales, en que se resuelven problemas abiertos) a una fracción del tiempo total disponible para la cursada, una parte se reserva para las prácticas que siguen la modalidad usual de los laboratorios en general (es decir, de prácticas pautadas, en que se siguen instrucciones de procedimiento).

Un concepto equivocado, al menos en cierta medida, es que si se hace, se aprende. Es cierto que hacer ayuda a entender, y por lo tanto es una condición necesaria para aprender, pero no es suficiente ¿Cuántas veces observamos a estudiantes tomando tiempo, midiendo variables, anotando sus valores pero sin real atención, pensando en cualquier otra cosa? Puede que hayan entendido lo que tienen que hacer, sí. Pero aprender es más que seguir un procedimiento y repetir análisis. Es adquirir

conocimientos y estar preparado para resolver problemas relativos al tema de estudio. Las presiones por terminar en el menor tiempo posible la carrera son altas, y si el interés por las actividades se reduce a aprobar los cursos, es poco lo que van a aportar, en cuanto a la capacidad de resolver problemas, cualquiera sea la índole de la actividad académica.

1.4 Motivación: el entusiasmo para alcanzar los objetivos

Una vez establecida la metodología para alcanzar los objetivos, hace falta considerar algo abstracto e intangible, como es el entusiasmo de los participantes para el alcance de los logros. Tanto estudiantes como docentes los deben sentir atractivos, ya sea porque signifiquen una superación personal, o porque se consideren útiles para algo o alguien.

Este aspecto a tener en cuenta se confunde a veces con la modalidad, con el *cómo* lograr los objetivos. La motivación es algo distinto, tiene que ver con el *para qué* alcanzarlos. Y se relaciona con la significación del aprender, el estado anímico para resolver inconvenientes.

La experiencia adquirida a lo largo de dos décadas de trabajo en la Planta Piloto de Ingeniería Química (PPIQ) indica que el entusiasmo para resolver un problema y una actitud activa durante el desarrollo de actividades está ligado a

- la participación en servicios (la producción de aguas tratadas para su uso docente e investigación en la UNMDP, servicios comunitarios, etc.),
- la colaboración institucional mediante la mejora del lugar de trabajo, de equipos o académica.

Estar motivados hace que hagamos más por un deseo propio, personal, de avance en las actividades, y por lo tanto multiplica las oportunidades de conocer nuestras propias actitudes frente a problemas y desenvolvimiento en el trabajo e interpersonales dentro de un grupo; además, profundiza el conocimiento adquirido.

1.5 El tiempo y los recursos: tiranos que limitan los problemas abiertos

Dadas las inevitables limitaciones en el tiempo y recursos disponibles para las actividades en la planta (tanto en equipamiento como en RRHH), debemos seleccionar el porcentaje de problemas abiertos a realizar (en relación al totales de prácticas pautadas las comunes en casi todas las universidades del mundo) y determinar los alcances y profundidad de los objetivos mínimos de cada problema abierto, teniendo en cuenta que cada grupo debe a) lograr alcanzarlos; b) poder transmitir lo realizado a los compañeros de otros grupos; c) escuchar a los otros grupos y d) participar de la discusión final intergrupala .

¿Es mejor utilizar el mayor número de equipos y prácticas diferentes posibles en forma pautada ampliando o variando los objetivos específicos, aun cuando así no se logren los objetivos generales? ¿O es mejor aprender a trabajar con iniciativa e independencia en problemas abiertos con solo unos pocos equipos pero en actividades resueltas íntegramente por los estudiantes aun cuando queden

equipos y objetivos específicos sin cubrir? Una elección correcta parece encontrarse en un punto intermedio, y depende primordialmente del tiempo asignado para las actividades prácticas según el plan de estudio vigente y la relación número de estudiantes/número de docentes. Estas características son diferentes para distintas casas de estudio, en el caso particular de la FI de la UNMDP, creemos haber alcanzado un equilibrio reservando entre la cuarta y hasta la tercera parte del tiempo a los prácticos especiales. Su aporte a la calificación final individual es aproximadamente proporcional al porcentaje del tiempo destinado a la actividad grupal en el cuatrimestre.

Respecto al criterio de calificación del trabajo práctico especial en que cada grupo resuelve un problema abierto, no sólo se consideran aspectos como la cantidad y calidad del trabajo experimental desarrollado, la coherencia y consistencia del mismo, relevancia de las conclusiones, completitud y exactitud del informe; sino también aspectos formales como la presentación adecuada -de acuerdo al esquema de presentación impartido- y en tiempo en diferentes instancias –presentaciones escritas y explicación grupal, discusión intergrupal- en que se informa el estado inicial, intermedio y final del trabajo planteado. Importa además la actitud tomada ante eventuales imprevistos, flexibilidad del grupo para trabajar en forma integrada, y compromiso y pautas de respeto con los demás grupos de trabajo.

1.6 Estructura por capítulo

Los capítulos constan de

- Inicio breve con descripción de objetivos y fundamentos teóricos.
- Ejemplos de reacciones o equipos elegidos para problemas abiertos (PA).
- Motivo de selección del tema o tarea para el PA: se destaca la motivación centrada en la participación en la mejora de laboratorio, servicio, etc.
- Se remarca a fin de cada ejemplo el conocimiento adquirido que no estaba en los libros.

Un resumen de la simbología normalizada muy breve con los ejemplos más utilizados de elementos empleados en la planta, representados según normas internacionales DIN, ISO, IAP, IRAM, etc. se encuentran en el Apéndice 1.

Dado que los estudiantes de los Laboratorio de Reactores y Control han cursado Laboratorio de Operaciones Unitarias, la asignatura previa que se cursa en el cuatrimestre anterior en la PPIQ, ya conocen elementos prácticos que son propios de la industria, y están familiarizados con el material disponible en la planta, desde elementos simples y pequeños como cañerías y accesorios, hasta unidades de diferentes procesos a distinta escala, así también con sensores utilizados en la industria para la medición y el control de variables como la presión, temperatura, caudal, nivel, etc. Por ese motivo no se incluye en esta obra ninguna aclaración al respecto. Una excepción son resultados

obtenidos en experiencias realizadas para obtener datos no presentes en bibliografía, tal es el caso de la conductividad de reactivos y productos del Capítulo 3, que se encuentran detallados en el Apéndice 3. Otro ejemplo es información precisa sobre uso práctico de termopares, con respuestas a las preguntas más frecuentes, que se resumen muy brevemente en el Apéndice 2. En el Apéndice 4 se encuentra el análisis de agua de red e información sobre tamaño de partículas calculadas a partir microscopías.

Es importante aclarar que la introducción teórica de cada capítulo es muy breve, no repite el material introducido en otros cursos salvo algunas ecuaciones básicas imprescindibles. Sin embargo, se introducen teorías con información que no es usual encontrar en libros de grado, y desarrollos específicos para resolver los problemas abiertos. En el Capítulo 5 algunos son particularmente extensos, y algunas demostraciones se encuentran en el Apéndice correspondiente.

CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL DE SISTEMAS

En este Capítulo se analizan los sistemas de estudio como “*cajas negras*” representadas por ecuaciones constitutivas cuyos parámetros se obtienen por ajuste entre la respuesta experimental del sistema ante un estímulo y su predicción teórica.

Se introducen algunas definiciones fundamentales y se muestran ejemplos en los que se recurre al modelado teórico de algunos procesos muy simples, para darle significado a dichos parámetros, y vincularlos con características físico-químicas del proceso. Más adelante se analizan procesos más complejos, haciendo hincapié siempre en el análisis práctico más que en detalles matemáticos. Este último aspecto está ampliamente cubierto en otros cursos de la carrera, cuyo enfoque es principalmente teórico. Por el contrario, la caracterización experimental no se encuentra tan desarrollada en los cursos de grado. Es por ese motivo que en este Capítulo se eligen particularmente aquellos aspectos no contemplados en forma habitual en Ingeniería Química, con ejemplos específicos que hacen referencia a temas ya introducidos al alumno (por ejemplo, el proceso de mezcla en un tanque agitado) pero desde un punto de vista diferente, práctico.

Se apunta a integrar conocimientos adquiridos en otras áreas, y a determinar cómo se integra la respuesta del proceso con la dinámica del sensor, y a su vez a cómo detalles de índole práctica inciden y aportan constantes de tiempo adicionales y falsifican parámetros del proceso.

Se dan algunos ejemplos de cómo puede caracterizarse un sistema en forma experimental, determinando sus parámetros estáticos y dinámicos a partir de las respuestas obtenidas ante las perturbaciones más usuales, impulso y escalón. Es importante mencionar otras igualmente relevantes, como el análisis de frecuencias, empleado por ejemplo en el estudio de catálisis heterogénea. Sin embargo aquí nos interesa introducir conceptos y aplicarlos a sistemas muy sencillos, aquellos con una constante de tiempo dominante, por ser el caso más común de sensores y uno de los más simples tipos de mezclado ideal de reactores, los reactores libres de gradiente. Esto nos permite estar preparados para un correcto análisis de los estudios cinéticos con los reactores ideales del Capítulo siguiente.

2.1 Definiciones básicas

La Figura 2.1 muestra la representación de un sistema de estudio al que podemos caracterizar en principio como una caja negra cuyas características queremos determinar. El sistema de estudio puede ser un proceso cualquiera, por ejemplo un reactor; o un instrumento, por ejemplo un sensor de temperatura. Ante un cambio en la variable de entrada x , vamos a obtener una respuesta en la variable de salida y .

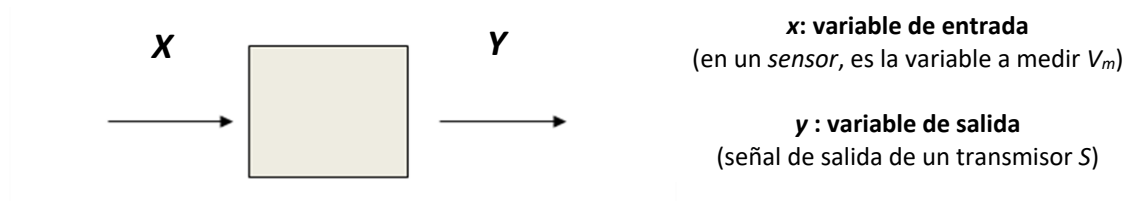


Figura 2.1. Representación del sistema de estudio

Variables desviación

Es conveniente trabajar con *variables desviación* x^* e y^* , es decir, en lugar de emplear en el análisis los valores x e y a un tiempo cualquiera, utilizar los valores referidos a su valor inicial, antes del ingreso de la perturbación a tiempo cero, x_0 e y_0 :

$$x^* = x - x_0 ;$$

$$y^* = y - y_0 ;$$

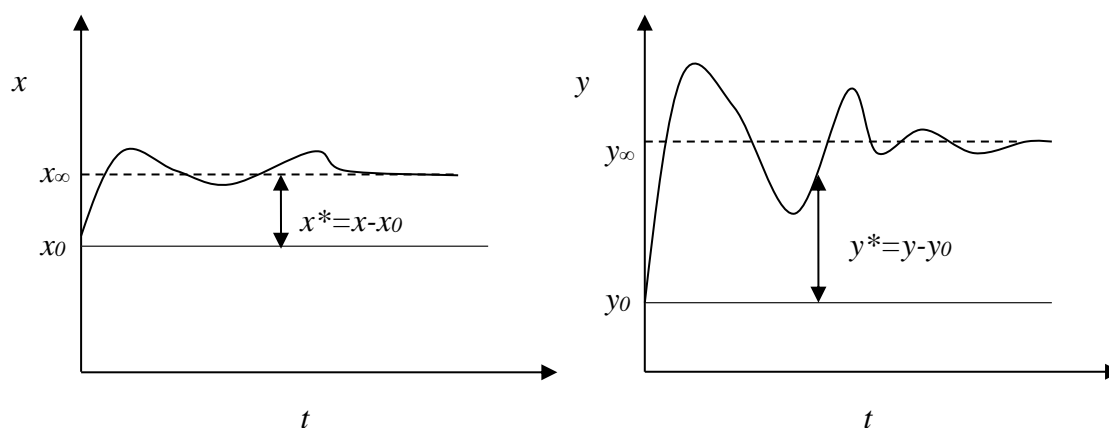


Figura 2.2. Variables desviación

También es usual el empleo de *variables desviación referidas a un valor característico*. Este valor puede ser, por ejemplo, la diferencia final alcanzada en y luego de un cambio escalón en x , o el valor máximo alcanzado en y luego de un impulso en x . En este caso los valores se van a encontrar normalizados, y a la respuesta se la suele denominar *fraccional*.

La Figura 2.3 muestra la respuesta fraccional de y para un escalón en x de valor U , en este caso

$$X = \frac{x - x_0}{x_\infty - x_0} = \frac{x^*}{U} = 1 \quad \rightarrow \quad Y = \frac{y - y_0}{y_\infty - y_0}$$

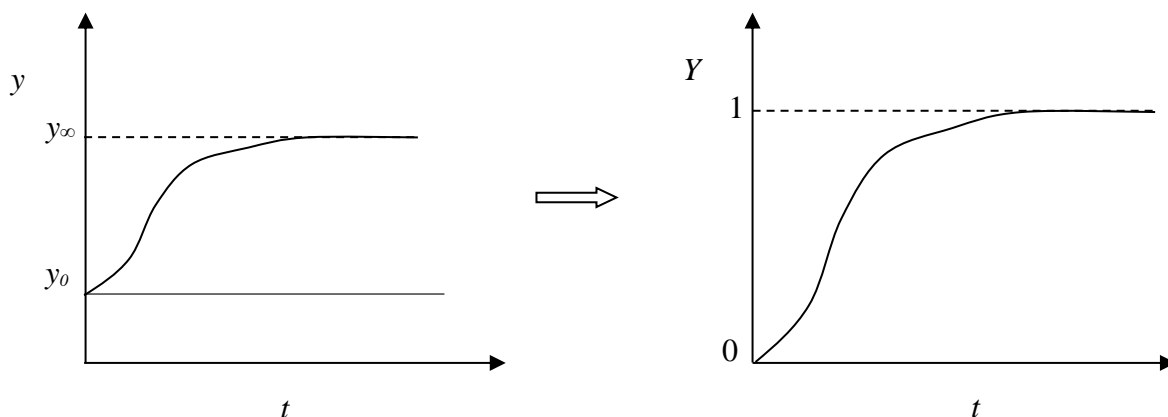


Figura 2.3. Variable y y respuesta fraccional Y para un escalón unitario en x ($U = 1$)

La relación entre las variables absolutas x e y está dada por ecuaciones dinámicas correspondientes a balances de cantidad de movimiento, masa y energía.

En general, el punto inicial de operación es estacionario, por lo tanto a tiempo cero no solo las variables desviación son nulas, sino que también lo son sus derivadas. Esto hace que los balances planteados en términos de variables desviación sean iguales en forma a los de variables absolutas, pero con valores iniciales nulos para la variable de interés y sus derivadas. Además, esto presenta la ventaja de no contar con términos independientes, lo que simplifica las ecuaciones.

Sistemas lineales y no lineales

Un sistema es lineal cuando cumple el principio de superposición, que establece que la respuesta producida por la aplicación simultánea de dos funciones de entrada diferentes es la suma de las dos respuestas individuales. Esto permite calcular la respuesta a varias entradas simultáneas tratando una entrada a la vez y sumando los resultados. Este principio es útil para desarrollar soluciones complicadas para la ecuación diferencial lineal a partir de soluciones simples. Un sistema no lineal no cumple con estos principios.

Bajo el punto de vista matemático una ecuación diferencial es lineal si sus coeficientes son constantes o son funciones lineales de la variable y sus derivadas.

Estabilidad

Hay diferentes definiciones de estabilidad, de acuerdo a su uso ante diferentes situaciones prácticas. Una de uso amplio es la siguiente: un sistema es estable si para un cambio acotado en x (perturbación) tiene un cambio acotado en y (salida). Un sistema es inestable si ante un cambio acotado en x , la salida crece o decrece indefinidamente. Cabe aclarar que, en la práctica, los valores de las variables están acotados por limitaciones físicas. El nivel en un tanque toma valor máximo igual a la altura de rebalse, y mínimo igual a cero cuando se vacía; un transmisor neumático no puede emitir una señal mayor a la

presión de alimentación de aire; al igual que ocurre en un controlador electrónico cuando se “satura”, etc.

Además de ésta hay otras definiciones de estabilidad. Por ejemplo, se denomina sistemas estables a sistemas que frente a una perturbación, mantienen el estado estacionario original, es decir, el efecto desaparece, como ocurre con los puntos de operación estables en un reactor TAC NINA (tanque agitado continuo, ni isotérmico ni adiabático). Sin embargo la definición clásica mencionada anteriormente es la que se va a mantener a lo largo del texto, para el estudio de sistemas de control de procesos.

2.2 Resolución de ecuaciones dinámicas mediante la Transformada de Laplace

Es ventajoso el empleo del operador matemático transformada de Laplace (TL) para resolver un sistema de ecuaciones lineales. Por definición, la TL de una función $f(t)$ es

$$L\{f(t)\} = f(s) = \int_0^{\infty} f(t) e^{-st} dt \quad (2.1)$$

Así, la TL de las variables desviación x^* e y^* , que son funciones temporales, pasan a ser funciones de la variable s , $x^*(s)$ e $y^*(s)$.

$$x^*(t) \rightarrow x^*(s) \qquad y^*(t) \rightarrow y^*(s)$$

Sea $G(s)$ la *función de transferencia* que vincula las *variables desviación* de x e y en el campo transformado,

$$G(s) = y^*(s) / x^*(s) \quad (2.2)$$

Esta suele expresarse de manera genérica como

$$G(s) = \frac{K \prod_i (\tau_i s + 1) e^{-Ls}}{\prod_j (\tau_j s + 1)} \quad (2.3)$$

Finalmente, la solución en el campo temporal puede calcularse como

$$y^*(t) = L^{-1} [y^*(s)] = L^{-1} [G(s) \cdot x^*(s)] \quad (2.4)$$

Para que pueda emplearse la TL en la resolución de un sistema de ecuaciones, este debe ser lineal, es decir, los coeficientes de las ecuaciones diferenciales dependen en forma lineal de la variable dinámica (concentración o temperatura, por ejemplo) o de sus derivadas. Cuando esto ocurre es posible establecer una $G(s)=y^*(s)/x^*(s)$ como un cociente de polinomios y un exponencial, como en la Ecuación (2.3), donde K , τ_i , τ_j y L son valores constantes, que no dependen del punto de operación en el que se haya realizado el ensayo.

Ej. 2-1 Termómetro de bulbo

Motivación: Comprender claramente los conceptos establecidos hasta aquí, particularmente la ventaja de utilizar la TL y el significado físico de los parámetros involucrados en la función de transferencia $G(s)$ (Ec. 2.3).

- **Balances: estado transitorio – estado estacionario**

$$m C_p \frac{dT}{dt} = h A (T - T_a) \quad T(0) = T_0 = T_{ee}$$

$$0 = h A (T_{ee} - T_a)$$

$$m C_p \frac{dT^*}{dt} = h A (T^* - T_a^*) \quad T^*(0) = 0$$

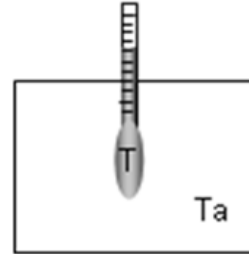


Figura E2-1.1.
Termómetro de bulbo

donde m es la masa y C_p es la capacidad calorífica del fluido en el bulbo, h el coeficiente de transferencia de calor externo, A el área de intercambio y T la temperatura.

- **Aplicación de TL y determinación de $G(s)$**

$$G(s) = \frac{T(s)}{T_a(s)} = \frac{1}{\frac{m C_p}{h A} s + 1} \quad K = 1 \quad \tau = \frac{m C_p}{h A}$$

- **Cálculo de $Y(t)$ si T_a^* es un escalón de magnitud U**

$$Y = \frac{T^*(t)}{T^*_{\infty}} = 1 - e^{-t \left(\frac{m C_p}{h A} \right)^{-1}}$$

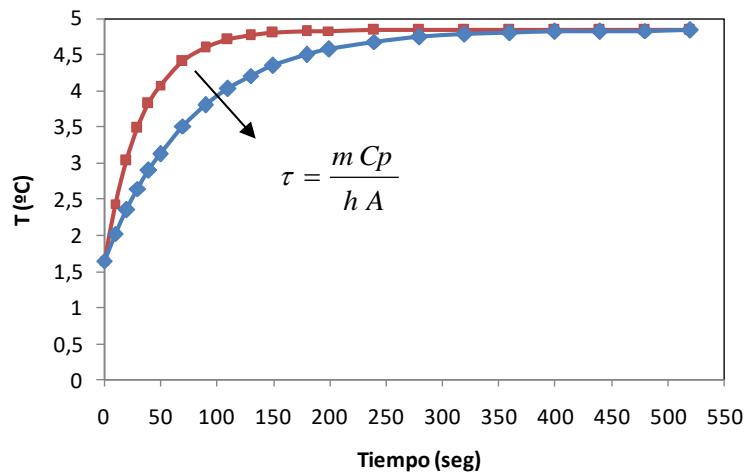


Figura E2-1.2. Respuesta temporal - termómetros de bulbo

Notar que

$$\tau = \frac{m C_p}{h A} = \frac{\text{capacidad calorífica}}{\text{velocidad transferencia de calor}} = \text{capacidad} \times \text{resistencia}$$

El Ejemplo ilustra de manera sencilla cómo, al trabajar con variables desplazamiento, las condiciones iniciales son nulas; y cómo el empleo de la TL permite vincular qué tipo de respuesta va a haber ante un cambio, simplemente conociendo la función de transferencia del proceso, aun cuando no se conozcan todas las características de la perturbación a las que va a verse expuesto el sistema.

Permite anticipar, por ejemplo, que si la temperatura ambiente tiene un cambio acotado y no oscilante, la lectura del medidor no va a ser inestable (crecer o disminuir ilimitadamente) ni tampoco oscilante, porque $G(s)$ tiene una raíz real negativa $-1/T$ (ver página 15).

La función de transferencia y sus parámetros, la ganancia (en este ejemplo unitaria) y la constante de tiempo, son características *inherentes* del sistema (sensor) aunque relacionan cambios en variables externas (como lo es la temperatura ambiente) con la respuesta a esa perturbación (variación en el instrumento; valor de lectura).

Conocimientos adquiridos

El concepto de que una constante de tiempo es el producto de una capacidad por una resistencia está ausente o muy débilmente señalado en la bibliografía de Ingeniería de los procesos químicos y, sin embargo, es útil para comprender su dinámica.

Termómetros de bulbo de alcohol fueron colocados en una cámara de frío para seguir cambios de temperatura en la misma con movimiento de aire forzado y en condiciones estancas – es decir, con diferentes valores del coeficiente de transferencia de calor h – observándose una diferencia de más de un orden de magnitud en la velocidad de respuesta.

2.3 Parámetros estáticos y dinámicos

Las definiciones de esta sección hacen referencia a parámetros característicos de sistemas lineales.

Características estáticas

Los puntos iniciales y finales en las Figuras 2.2 y 2.3 corresponden a estados estacionarios. La *sensibilidad* de un sistema está determinada por su *ganancia*, definida como la relación entre el cambio producido en la respuesta y , y el cambio o perturbación en x en *estado estacionario*; por lo tanto la ganancia es una *característica estática*. Puede demostrarse que el parámetro K en la ecuación (2.3) es igual a la *ganancia* del sistema,

$$K \cong \left. \frac{\Delta y}{\Delta x} \right|_{ee} \quad (2.5)$$

En un sistema lineal, la ganancia es constante, no depende del valor inicial ni de la magnitud de los cambios.

La sensibilidad de un proceso o un sensor dependen del fenómeno al que esté asociado y sus características constructivas. Por ejemplo, las termocuplas (ver Apéndice 2), son sensores de temperatura constituidos por la unión de dos metales o aleaciones distintos, soldados en sus extremos; uno de ellos expuesto a la temperatura a medir, y el otro a una temperatura de referencia (T_{ref} ; la standard es de 0 °C, y habitualmente este punto se llama *junta fría*). Si hay una diferencia entre T y T_{ref} se genera una diferencia de potencial o *fem* (E) proporcional a $(T - T_{ref})$. La señal E , de pocos milivoltios, mantiene una relación constante con T , usualmente expresada en °C. La Figura 2.4 muestra esa relación. La ganancia K es la pendiente de las rectas, que depende del par soldado.

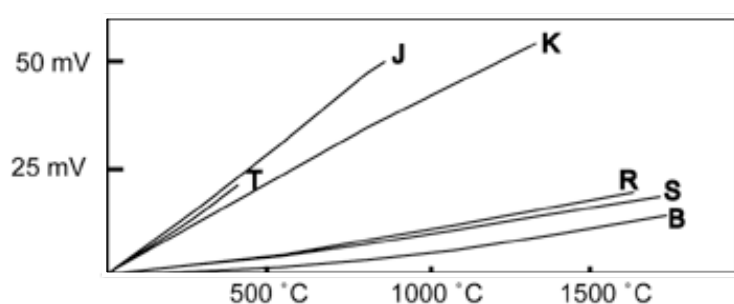


Figura 2.4. Tensión vs Temperatura (según normas ASTM) para termocuplas J: Hierro/Constantan; K: Cromel/Alumel; T: Cobre/Constantan; R, S, B: Platino y aleaciones con Rhodio

La *ganancia* de una termocupla está determinada por el par de metal o aleación metálica

La tipo J es más sensible que la K.

Las de Pt y aleaciones son menos sensibles.

Ej. 2-2 Soldado de termocupla tipo J y caracterización sin junta fría



Figura E2-2.1.a. Termocuplas tipo J en la línea de vapor del intercambiador de tubos y coraza



La ubicación del sensor es importante, debe estar en una zona de circulación (detalle en zona inferior línea de purga de condensado)



Figura E2-2.1.b. Intercambiador de calor de Tubos y Coraza PPIQ - Detalle Termocupla tipo J en la línea de purga de condensado

Motivación: Arreglo de juntas dañadas y calibración de los sensores para permitir la medición de temperatura de vapor y condensado en intercambiador de tubos y coraza, de uso en múltiples prácticas. Además, aclarar una duda frecuente: ¿cómo utilizar las termocuplas sin junta de referencia?

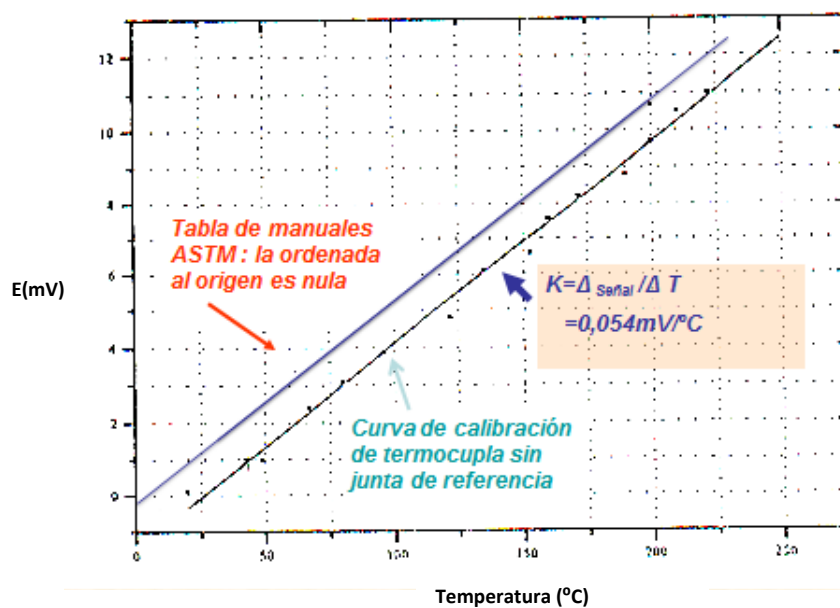


Figura E2-2.2. Termocupla tipo J (Hierro-Constantán)

Estas curvas han sido construidas a partir de las tablas de valores Tensión vs Temperatura (ASTM) y la recta de calibración del par soldado sin junta de referencia (termocupla utilizada en la PPIQ). Observar a qué temperatura corresponde el valor de 0 mV, y cómo afecta la temperatura ambiente el valor medido.

$$T_{\text{REAL}} = T(\text{V sin junta referencia})_{\text{ASTM}} + T_{\text{AMB}}$$

Conocimientos adquiridos

Las TCs cuya unión soldada no sigue las especificaciones de construcción (atmósfera con gas inerte, por ejemplo) pueden tener la misma sensibilidad que la estándar (ASTM, Figura E2-2.2), aunque la recta de calibración difiere en el valor al origen si no tienen junta fría (junta de referencia).

Ej. 2-3 Determinación de sensibilidad de instrumentos de ganancia variable: conductimetría

Motivación: La calibración de los sensores utilizados en muchas de las prácticas durante el curso es imprescindible, y conocer su velocidad de respuesta es fundamental para su adecuado uso. Se utilizan sensores de conductividad en prácticas de Capítulos 3 a 5.

Instrumentos de ganancia variable

Algunos transmisores tienen la posibilidad de ofrecer distintos valores de ganancia K según diferentes escalas. Por ejemplo, la tabla de calibración provista por los fabricantes del Conductímetro Jenco muestra los diferentes rangos de medición, para los cuales la señal de salida del Conductímetro, medida con un tester, cambia en forma lineal de 0 a 200mV DC.

Tabla de calibración: JENCO; los valores corresponden a soluciones de KCl

Solución	Rango	Lectura
1.0 N	E 0-199.9 mS/cm	111.8
0.1 N	D 0-19.99 mS/cm	12.88
0.01 N	C 0-1999 μ S/cm	1413
0.001 N	B 0-199.99 μ S/cm	145.0
0.0001 N	A 0-19.99 μ S/cm	15.00

La ganancia para la escala A puede evaluarse aproximadamente como

$$K = \frac{(200 - 0)mV}{(19.99 - 0)\mu S / cm} \cong 10 \frac{mV}{\mu S / cm}$$

Evidentemente la ganancia para la escala B es diez veces menor, la C cien veces menor, etc. El valor máximo de medición es el de la escala E, y en esta escala el instrumento es menos sensible. La ventaja de este tipo de instrumentos es que se pueden obtener medidas precisas dentro de un rango grande de valores: desde una conductividad k tan baja como unos pocos $\mu\text{S}/\text{cm}$ (escala A) hasta valores de cientos de mS/cm (escala E).

Conocimientos adquiridos

Dos advertencias ausentes en los manuales de uso son:

-para concentraciones muy bajas, la lectura del instrumento según el fabricante es ligeramente mayor al indicado según normas ASTM, debido a que el agua purificada empleada para hacer las soluciones aporta una conductividad mínima.

-si durante la medición se pasa de una escala a otra puede producirse una discontinuidad diferente a la esperada por el simple cambio de escala.

Características dinámicas

La manera en que se alcanzan los valores finales luego de una perturbación puede ser muy diferente, por ejemplo, oscilantes o con crecimiento continuo, como se ve en las Figuras 2.2 y 2.3. Además, para una misma forma de la curva, puede haber velocidades distintas de reacción ante un cambio, como en el anterior ejemplo del termómetro de bulbo.

Función de transferencia

En un sistema cuya función de transferencia pueda representarse mediante la ecuación 2.3, los valores de las raíces del denominador de $G(s)$ (polos), iguales a $-1/\tau_i$, y de demora L determinarán *de qué manera y qué tan rápido* se produce el cambio: si la respuesta es oscilante o no, cuánto demora en observarse, etc.; y por lo tanto son *parámetros dinámicos*.

Demora pura

La función de transferencia correspondiente a una demora pura es: $G(s) = e^{-Ls}$. En este caso, la respuesta y aparece desplazada un tiempo L y tiene igual forma que la perturbación.

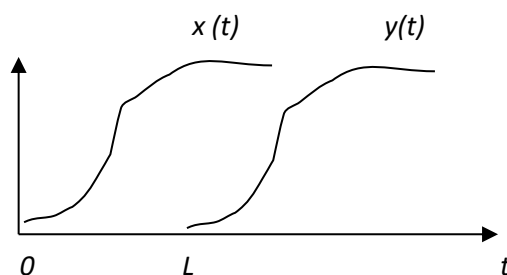


Figura 2.5. Demora pura: respuesta y para cambio en x

Polos de $G(s)$ y naturaleza de la respuesta ante cambios externos

Las raíces $-1/\tau_j$ del denominador de la $G(s)$ determinan la estabilidad y del sistema y las características de la respuesta:

- Reales negativas \rightarrow sistema estable.
- Reales positivas \rightarrow sistema inestable.
- Imaginarias conjugadas \rightarrow sistema oscilante.

Constantes de tiempo

Las *constantes de tiempo* τ_j están determinadas por los polos reales negativos de $G(s)$. Cada uno de estos polos aportará a la respuesta del sistema una componente exponencial decreciente e^{-t/τ_j} . Cuando todos los polos tienen estas características, el sistema es *sobreamortiguado*, no presenta oscilaciones. Una constante de tiempo es en general el producto entre una capacidad y una resistencia. Cuando es raíz única, el sistema es de *primer orden*, y a τ se lo denomina *tiempo de respuesta*.

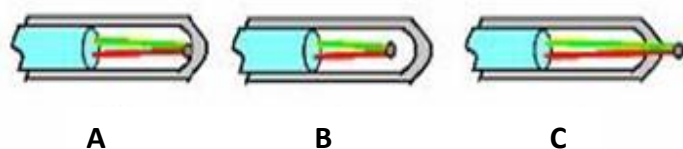
2.4 Sistemas de primer orden: procesos simples y sensores

La función de transferencia en muchos procesos simples y la mayoría de los sensores es

$$G(s) = \frac{K}{\tau s + 1} \quad (2.6)$$

A estos sistemas (ver Ej.2.1) con un único polo de raíz negativa se los denomina Sistemas de Primer Orden.

Como puede verse en el ejemplo del termómetro de bulbo, la velocidad de respuesta del sistema es inversamente proporcional a τ . La velocidad de respuesta de un sensor dependerá de las características constructivas (materiales, geometría, masa, etc.), de las del medio en que esté inmerso (coeficientes de transferencia), y su ubicación relativa en el sistema (zona estanca, corriente de flujo, etc.). Por ejemplo, la velocidad de reacción de una termocupla depende de cómo se encuentre con respecto a la vaina que la contiene.



La velocidad de respuesta de una TC depende del tipo de junta

$$V_C > V_A > V_B$$

Figura 2.6. Termocuplas de junta A: soldada; B: aislada; C: expuesta

Otro ejemplo de un sensor cuya función de transferencia puede aproximarse a la de un sistema de primer orden es la de un sensor de conductividad.

Ej. 2-4 Velocidad de respuesta de conductímetros para cambios térmicos

Motivación: El sensor se va a utilizar en las futuras prácticas de laboratorio, y es pertinente visualizar su velocidad de respuesta frente a cambios de temperatura.

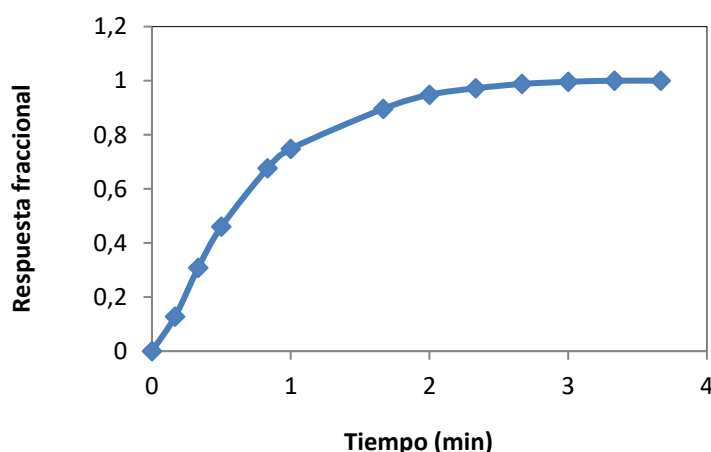
La conductividad de un electrolito k no cambia solo con su composición química, sino que también depende de la temperatura. Por este motivo, cuando se mide k para el seguimiento de reacciones donde productos y reactivos tienen diferente movilidad iónica, si hay cambios de temperatura es importante compensar su efecto. Para ello muchos cuentan con un sensor de temperatura que corrige la medición de manera que la lectura sea la correspondiente a una T fija de 25°C. Por supuesto esta corrección será tan rápida como lo permita la velocidad a la cual los cambios en la temperatura son advertidos por el sensor, habitualmente un Pt100.

Para medir el tiempo de respuesta de sensores de conductividad ante cambios bruscos en las condiciones de medición, se los sometió a las siguientes variaciones de concentración y temperatura:

A) a T_{amb} , cambio de medio: de recipiente con agua de red a otro con NaCl.

B) para una composición dada (agua de red) cambio de T : de T_{amb} a $T_{final} > T_{amb}$.

Ante cambios de concentración a temperatura constante todos los sensores demoran pocos segundos en alcanzar la lectura final. Sin embargo, la respuesta es más lenta cuando se cambia súbitamente el sensor de un recipiente a una temperatura y se lo sumerge en otro, a una temperatura diferente, conteniendo ambos recipientes una solución de idéntica concentración. La Figura muestra una respuesta fraccional típica (Conductímetro Hanna). Asimismo, la respuesta es variable en función del espesor de la cubierta sobre el electrodo, y de la protección y aislación que la misma provea.



La respuesta T vs tiempo ante un cambio escalón en la temperatura del medio en que está inmerso la celda suele no ser inmediata y esto debe ser tenido en cuenta

Figura E2-4.1. Respuesta fraccional $Y (= T-T_0 / T_\infty-T_0)$ vs tiempo para un cambio escalón en el medio, de T_0 a T_∞

Conocimientos adquiridos

La constante de tiempo asociada a cambios de temperatura es la dominante en la medición de conductividad, esto se tiene en cuenta más adelante, en el Capítulo 3, reactor TUB.

Pudo observarse la importancia de la lectura del manual de los instrumentos a utilizar, previa a la práctica. De esta manera se cuenta con información imprescindible para el cuidado y adecuado uso, por ejemplo la temperatura máxima de trabajo, ya que a $T > 50^\circ\text{C}$ se dañan algunos sensores.

2.5 Determinación experimental de ganancia y tiempo de respuesta de sensores y procesos de primer orden

2.5.1 Perturbación escalón

La respuesta de sensores y muchos sistemas simples presentan una función de transferencia de primer orden, es decir $G(s) = \frac{K}{\tau s + 1}$.

Su respuesta ante un cambio escalón de valor U es:

$$y^* = y(t) - y_{ee} = KU(1 - e^{-t/\tau}) \quad (2.7)$$

donde K es la ganancia del sistema, U es la amplitud del escalón de entrada y τ es la constante de tiempo.

Para t tendiendo a infinito, la expresión (1) toma la forma

$$y_{\infty} - y_{ee} = KU \quad (2.8)$$

de donde se observa que la ganancia del sistema se puede calcular como la relación entre la variación en la variable de salida entre dos estados estacionarios ($y_{\infty} - y_{ee}$) y la variación en la variable de entrada, U .

$$K = y^*_{\infty} / U \quad (2.9)$$

Para la determinación de los parámetros dinámicos se pueden emplear tres métodos:

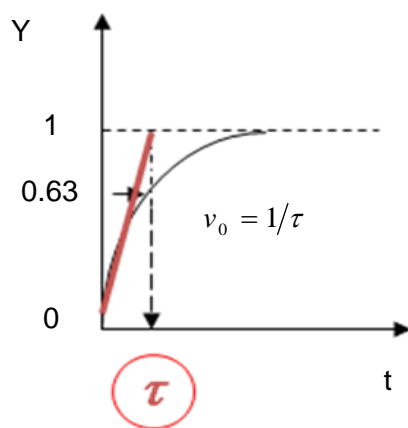
a) Para $t = \tau$ la respuesta fraccional ($Y = y^* / KU$) es aproximadamente 0.63, por lo tanto puede estimarse τ determinando a qué tiempo la respuesta –variable desviación- a un escalón alcanza el 63% de su valor final.

b) Puede demostrarse que $dY^*/dt \big|_{t=0} = 1/\tau$, entonces τ puede obtenerse de la intersección de la recta tangente a la curva Y vs t con $Y = 1$.

c) La expresión (1) puede escribirse en la forma $1 - (y^* / KU) = e^{-t/\tau}$; por lo tanto

$$\ln [1 - (y^* / KU)] = -t / \tau \quad (2.10)$$

Teniendo la variación de Y con el tiempo y graficando $\ln (1 - Y)$ en función del tiempo se obtiene una recta de pendiente puede estimarse el valor de τ .



τ es el tiempo en que la respuesta podría alcanzar el valor final, si se mantuviera la velocidad inicial v_0 o velocidad máxima:

$$dY^*/dt \big|_{t=0} = v_0 = 1/\tau$$

Figura 2.7. Determinación de τ con los métodos a y b

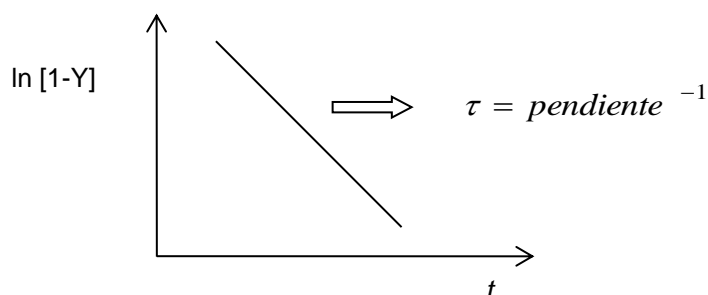


Figura 2.8. Determinación de τ con el método c

Ej. 2-5 Caracterización de transmisor de temperatura RTD construido en la planta: selección de ganancia y modificación de la dinámica

Motivación: construcción de un sensor con salida adecuada para un controlador electrónico industrial que permita implementar la automatización del control de temperatura de agua del intercambiador de tubos y coraza del Capítulo 6.



Elemento primario en vaina de Cu aislada. Se agregó fluido en el interior para mejorar su velocidad de respuesta.



La fuente de tensión de DC fue armada con los circuitos en una caja cerrada.

Figura E2-5.1. RTD en la salida de agua por los tubos del intercambiador de calor

La ganancia del RTD se determina de acuerdo al rango de trabajo del instrumento al que se conecta y al rango de temperatura de trabajo. En este caso se conecta a un controlador, calibrado de 1 a 5 V para valores medidos de 0 a 100°C, con lo que la ganancia del sensor resulta

$$K = \frac{(5 - 1) \text{ V}}{(100 - 0) ^\circ\text{C}}$$

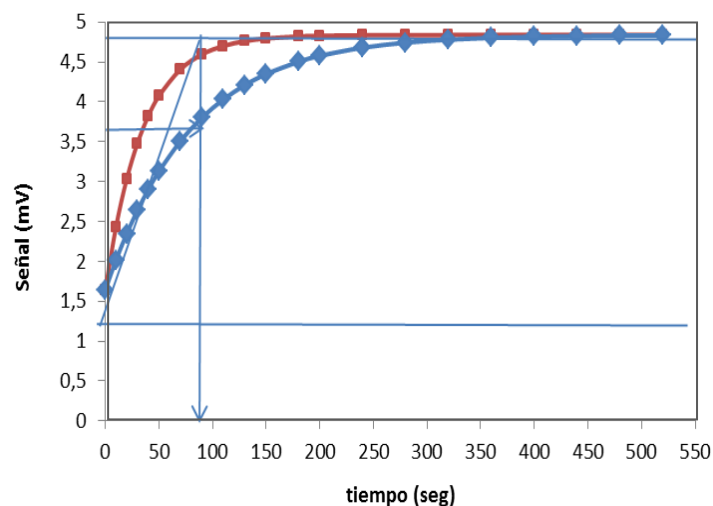


Figura E2-5.2. Respuesta temporal del RTD ubicado a la salida de la línea de agua del intercambiador

La respuesta del RTD con elemento primario aislado de la vaina de cobre resultó demasiado lento (curva de marcadores de rombos; tiempo de respuesta de 80 segundos).

El agregado de grasa conductora térmica disminuyó el tiempo (curva de marcadores cuadrados; tiempo de respuesta de 35 segundos), valor alto en relación a sensores comerciales, pero aceptable para el control de temperatura del sistema por su alta inercia (intercambiador de calor PPIQ).

En este caso pudo advertirse que una “*dinámica despreciable*” para el sensor puede asociarse a una constante de tiempo de decenas de segundos, debido a que el proceso demora varios minutos para responder a cambios en las variables de operación (Ver Capítulo 6).

Conocimientos adquiridos

La construcción de un sensor y el agregado de un elemento conductor térmico en el espacio comprendido entre el elemento primario de medición y la vaina, de manera tal de aumentar la velocidad de respuesta, permitió

- elegir una ganancia adecuada para su utilización en un lazo de control de temperatura.
- aprender el significado práctico del término “*dinámica despreciable*”.

2.5.2 Perturbación impulso

Cuando x^* es una perturbación impulso, la respuesta resulta

$$Y = Y_{(t=0)} e^{-t/\tau} \quad (2.11)$$

y el tiempo característico τ se puede determinar de tres formas diferentes, análogas a las ya vistas para el escalón, que a continuación se detallan:

a) Para $t = \tau$ la respuesta fraccional ($Y = y^* / KU$) es aproximadamente 0.37, por lo tanto puede estimarse τ determinando a qué tiempo la respuesta –variable desviación– a un impulso alcanza el 37% de su valor final.

b) Puede demostrarse que $dY^*/dt|_{t=0} = -1/\tau$, entonces τ puede obtenerse de la intersección de la recta tangente a la curva en $t=0$ con $Y=0$.

c) A partir de (2.11) resulta:

$$\ln Y = \ln Y_o - t/\tau \quad (2.12)$$

Teniendo la variación de Y con el tiempo y graficando $\ln(1 - Y)$ en función del tiempo se obtiene una recta, a partir de cuya pendiente puede estimarse el valor de τ .

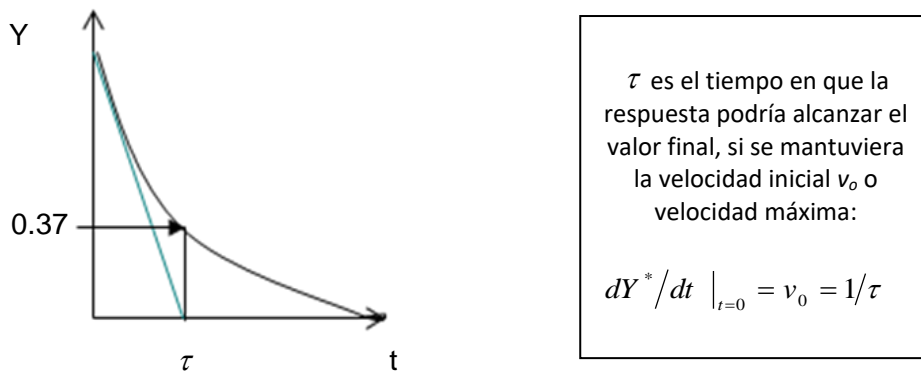


Figura 2.9. Determinación de τ - con los métodos a y b

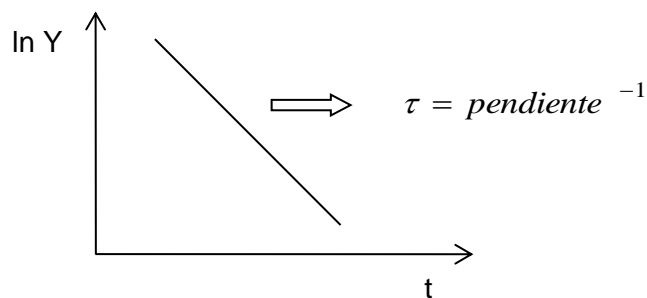


Figura 2.10. Determinación de τ - con el método c

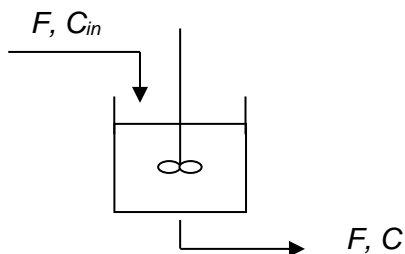
Criterio de selección de puntos experimentales

Se tomarán datos que, de acuerdo al conocimiento que tengamos del sistema, minimicen el efecto de dinámicas adicionales al objeto de estudio que alteran las curvas (ver Ej. 5.7).

Ej. 2-6 Ejemplo de respuesta de un proceso lineal a un impulso: mezcla perfecta en un tanque

Motivación: integrar conocimientos, vincular conceptos adquiridos en cursos de reactores homogéneos con los del estudio de la dinámica y control de procesos.

Sea un tanque agitado operando en estado estacionario, en el que se produce una perturbación en la concentración de ingreso C_{in} , los balances de masa en estado transitorio y estacionario resultan:



$$V \frac{dC}{dt} = F (C_{in} - C) \quad C(0) = C_0$$

$$0 = F (C_{in0} - C_0) \quad C_{in0} = C_0$$

$$V \frac{dC^*}{dt} = F (C_{in}^* - C^*) \quad C^*(0) = C_0$$

Aplicando la TL, $\frac{C(s)}{C_{in}(s)} = \frac{1}{(v/F)s + 1}$

Por comparación con la (2.6) se puede observar que el proceso de mezcla ideal corresponde a un sistema de primer orden, con ganancia $K = 1$, y constante de tiempo $T = V/F$.

Si C_{in}^* es una función impulso, $C^*(t) = C^*(0) e^{-tF/V}$

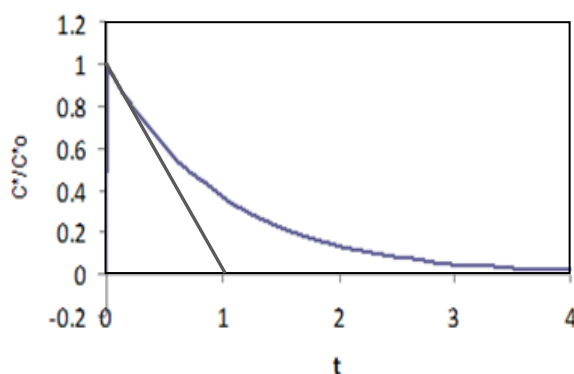


Figura E2-6.1. Respuesta en la concentración del tanque para $V/F = 1$ min

Conocimientos adquiridos

Conocer un análisis alternativo a los métodos usuales de análisis de tipo de mezcla en los cursos previos de Ingeniería de las reacciones homogéneas, e integrar conocimientos con métodos de análisis típicos de dinámica y control de procesos.

2.6 Simulación de sistemas reales: limitaciones en la generación de la perturbación, velocidad de sensores y frecuencia en la adquisición de datos

Habitualmente, cuando se implementa una práctica para caracterizar el proceso, elementos físicos como volúmenes adicionales de cañerías, la dinámica de los sensores con que se mide una variable, la frecuencia de muestreo de un adquirente de datos, etc., contribuyen a la dinámica general del proceso. Se observa entonces una desviación de los puntos experimentales obtenidos de la recta verdaderamente asociada al proceso (significativa). Esto ocurre a tiempos muy pequeños.

En estos casos es importante ser crítico con la selección del método a utilizar para el ajuste de parámetros de la función de transferencia de un proceso (que denominaremos $G_p(s)$) de manera tal de que correspondan a constantes con significado físico coherente. Por ejemplo, si deseamos determinar el tiempo de residencia en un tanque de mezcla perfecta (de acuerdo al Ejemplo 2.6, $G_p(s)=1/(T_p s+1)$) podemos ver en la Figura E2-7.2 (a) que, en caso de que la inyección sea realizada en una línea de entrada voluminosa y/o la medida se haga luego a una distancia significativa de la salida y/o la velocidad del sensor y/o la frecuencia de muestreo o del adquirente de datos sea insuficiente vamos a obtener una respuesta deformada (línea con marcadores cuadrados) respecto de la del sistema ideal (línea continua).

Ej. 2-7 Errores relacionados con la metodología en el procesamiento de datos

Motivación: apreciar la utilidad del uso de diagramas en bloques y conocer las ventajas del método c (a partir de la gráfica semilogarítmica de la respuesta a un impulso, evaluar la constante de tiempo) para caracterización de sistemas simples.

Sistema real

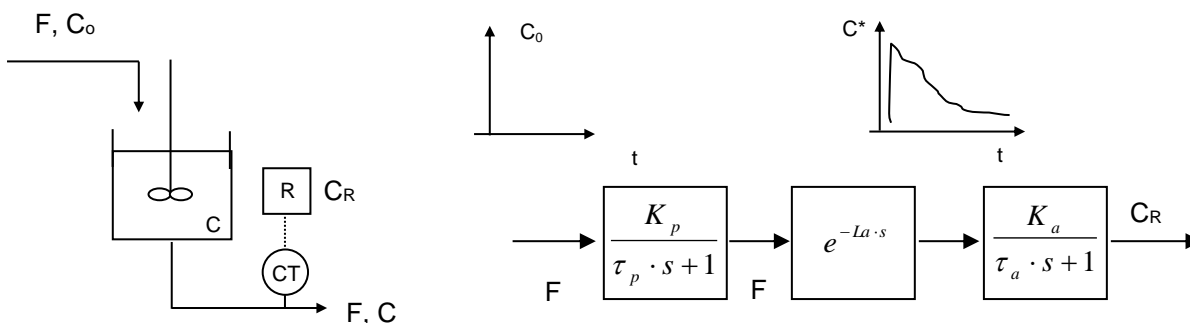


Figura E2-7.1. Esquema tecnológico y diagrama en bloques para un tanque agitado

¿Cómo seleccionar los puntos experimentales, de manera tal que las constantes de tiempo adicionales (τ_a) y/o demoras no falsifiquen la constante de tiempo del proceso de estudio τ_p , en este caso igual a la relación volumen efectivo/caudal?

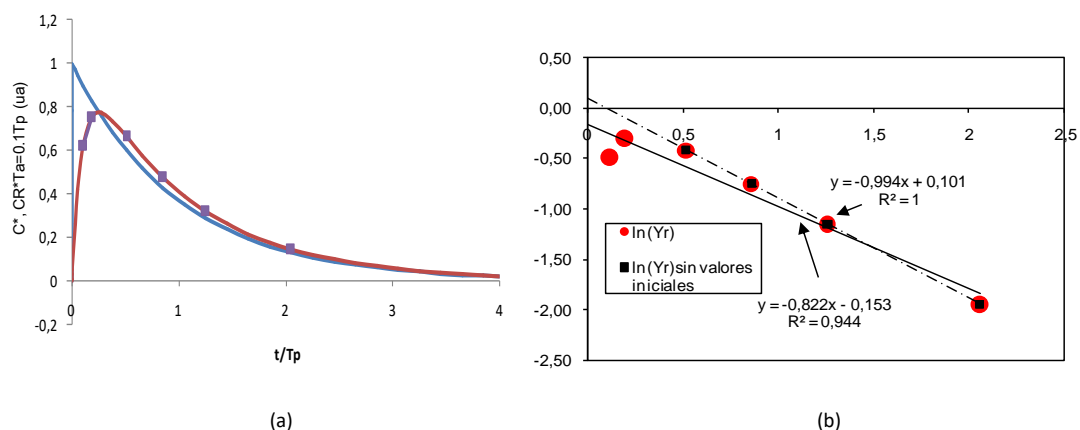


Figura E2-7.2. (a) Respuesta obtenida y (b) ajuste logarítmico de los puntos experimentales

La Figura E2-7.2 muestra cómo un sistema sin demora, con un $\tau_a = 0.1 \tau_p$ puede tener aproximadamente un 20 % de error en la determinación de τ_p si no se eliminan puntos iniciales.

Notar que el método c se puede aplicar aun cuando haya ausencia de valores iniciales o finales, errores en el valor inicial Y_0 , y/o demoras. Puede demostrarse que la recta se desplaza, pero la pendiente del gráfico semi-logarítmico (igual a la inversa de τ_p) no es afectada.

Conocimientos adquiridos

Cómo seleccionar los puntos experimentales -por ejemplo en una práctica para verificar la mezcla perfecta en un tanque- de manera tal que las constantes de tiempo adicionales y/o demoras no falsifiquen la constante del proceso de interés. Por ejemplo, en el caso de una determinación del grado de mezcla, cómo obtener la verdadera relación entre el volumen efectivo y el caudal.

2.7 Apartamiento de la linealidad. Linealización

Muchos de los sistemas de estudio en Ingeniería Química no son lineales. Por citar algunos ejemplos, en el Capítulo 3 se muestra una reacción química de segundo orden con respecto a la concentración, donde la dependencia de las constantes cinéticas con la temperatura está dada por la ecuación de Arrhenius, y es fuertemente alineal. Asimismo, las características inherentes de una válvula de igual porcentaje, o la señal de salida de un transmisor de caudal con una placa-orificio como elemento

primario de medición, son ejemplos de sistemas empleados en las industrias de procesos que se apartan de la linealidad.

En estos casos, para su estudio, se procede a una *linealización*, consistente en aproximar los términos no lineales por un desarrollo en serie de Taylor hasta el primer término, alrededor del punto inicial de trabajo. Si los cambios son suficientemente pequeños, es de esperarse que la perturbación x^* y la respuesta y^* , en términos de variables desplazamiento, es decir referidas a su valor inicial, puedan relacionarse a través de una función de transferencia adecuada.

$$f(y) = f(y_0) + f'(y_0)(y - y_0) \Rightarrow f^* = f'(y_0) y^* \quad (2.13)$$

$$\text{Donde} \quad f^* = f(y) - f(y_0); \quad y^* = y - y_0$$

En el Capítulo 3 se aplica esta metodología para simplificar el análisis de la puesta en marcha de un TAC con una reacción de **segundo orden**, y en el Capítulo 6 para relacionar la resistencia de una válvula manual con su coeficiente de descarga y el caudal, y caracterizar el proceso en un sistema de control de nivel de un tanque. Para poder comprender un sistema de control debe tenerse conocimiento del proceso a controlar. En el ejemplo dado a continuación se caracteriza la dinámica y se comprende cómo responde el nivel de un tanque ante cambios en el caudal de entrada al mismo.

Ej. 2-8 Linealización teórica y aproximación práctica en sistemas no lineales

Motivación: comprender qué significa exactamente *linealizar* un sistema en la práctica, ya que difiere del planteo teórico habitual.

Sea un tanque que descarga a la atmósfera, representado en la Figura E2-8.1, que sufre una perturbación escalón en el caudal de entrada F_0 ; se analizará la relación entre el caudal de salida F y la altura de líquido h . El balance de masa expresado en término de variables desviación es

$$\rho A \frac{dh^*}{dt} = \rho F_0^* - \rho F^* \quad h^*(0) = 0$$

El caudal de agua circulante F se relaciona con el coeficiente de descarga de la válvula C_v y la caída de presión ΔP de acuerdo a $F = C_v \sqrt{\Delta P}$. Si se descarga a la atmósfera y se considera significativamente solamente la pérdida de presión en la válvula, la caída de presión es igual a $\Delta P = \rho g h$, y entonces

$$F = C_v \sqrt{h} \quad C_v' = C_v \sqrt{\rho g}$$

Dado que F tiene una relación no lineal con h , se propone un desarrollo en serie de Taylor

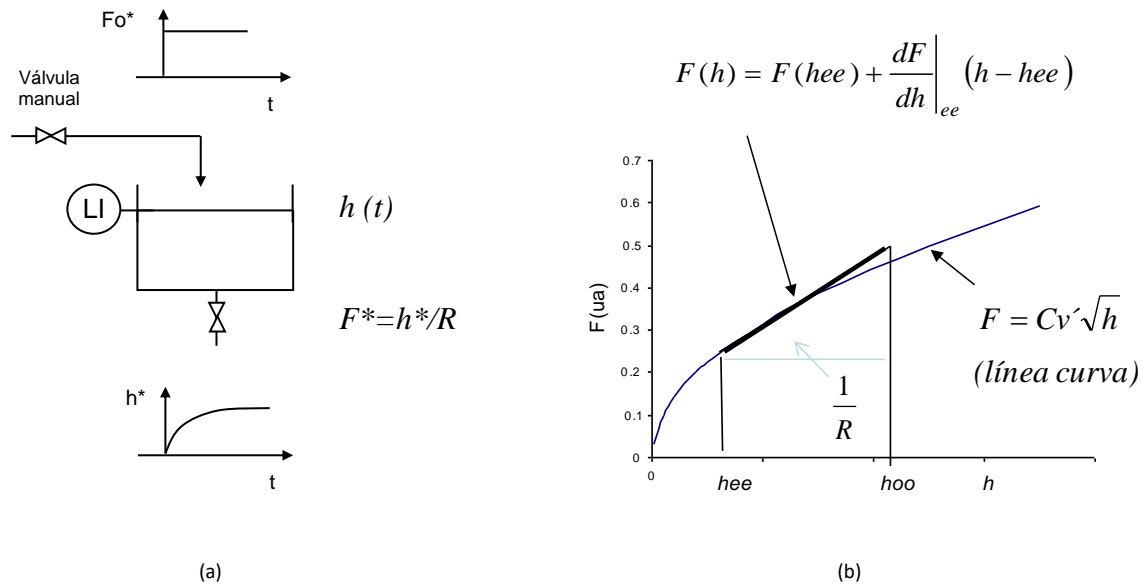


Figura E2-8.1. (a) Esquema tecnológico del sistema bajo estudio y evolución temporal del nivel h ante un cambio en el caudal F_o (b) Relación F vs h en estado estacionario

$$F = F_{ee} + \left. \frac{dF}{dh} \right|_{ee} (h - h_{ee})$$

$$F - F_{ee} = \frac{Cv'}{2\sqrt{h_{ee}}} (h - h_{ee})$$

$$F^* = \frac{1}{R} h^* \quad \text{definición teórica} \quad R = \left(\left. \frac{dF}{dh} \right|_{ee} \right)^{-1} = \left(\frac{Cv'}{2\sqrt{h_{ee}}} \right)^{-1}$$

R se podría determinar si se conocen las características de la válvula, del fluido y la altura del estado estacionario inicial. Sin embargo podría ser determinada experimentalmente a partir, por ejemplo, de la respuesta a un escalón U en F_o . Aplicando la TL puede observarse que la función de transferencia

$$G = \frac{R}{RA s + 1}$$

La ganancia del proceso K es igual a la resistencia R , y puede ser evaluada a partir de

$$K = R = \frac{(h_{\infty} - h_{ee})}{U}$$

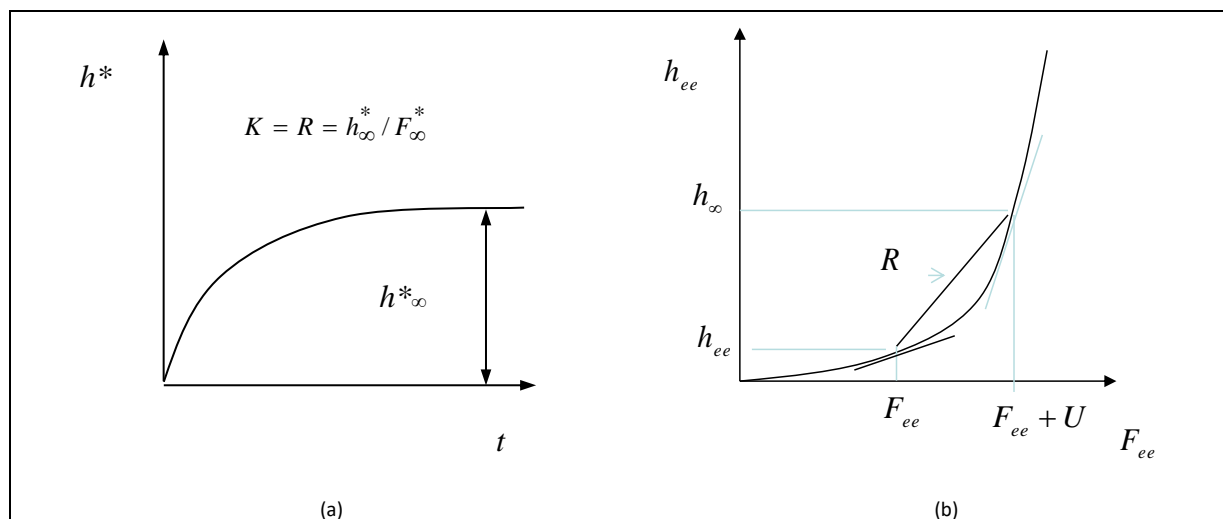


Figura E2-8.2. (a) Evolución temporal del nivel h^* ante un cambio en el caudal F_0
 (b) Relación h vs F en estado estacionario

Conocimientos adquiridos

Notar las discrepancias entre la linealización teórica (Taylor) y la experimental.

En un sistema no lineal, si el cambio U es grande, la ganancia K más adecuada resulta diferente a la derivada en el punto inicial (linealización según teoría). La ganancia K adecuada –la que permite que cierren balances de masa y predice respuestas acorde al experimental– es la pendiente de la recta que une los puntos inicial y final. Esto no lo aclara ningún libro de grado, y es fundamental para explicar, por ejemplo, cómo en el caso de una reacción de segundo orden que tiene lugar en un TAC (ver Capítulo 3) la reacción efectivamente ocurre, contradiciendo las predicciones teóricas.

2.8 Verificación experimental de linealidad de un proceso

Es de interés reconocer experimentalmente cuándo un sistema responde en forma lineal y cuándo no, aun cuando no se cuente con un modelo teórico para el sistema. Si la respuesta fraccional de un sistema y su velocidad de respuesta no dependen del punto de operación inicial o de la magnitud y signo del cambio en la variable perturbación, entonces el sistema es lineal.

Criterio práctico para determinar conducta lineal:

La respuesta fraccional no depende del punto de operación, ni de la magnitud o el signo del cambio. Esto es lo que ocurre, por ejemplo, en un sistema de dilución o mezcla (E2-6), en el que C/C_0 es siempre el mismo ante impulsos de diferente magnitud.

En un sistema no lineal, por ejemplo en el sistema de nivel (E2-8), si bien se asume al linealizar que la respuesta fraccional de h es la misma independientemente de la magnitud del cambio de caudal de entrada, esto en la práctica no siempre ocurre.

En el Capítulo 6 se retomará este tema con ejemplos concretos referidos al estudio de la dinámica y control de procesos.

Resumen del Capítulo 2

En este capítulo fueron desarrollados temas generales referidos a la caracterización experimental de sistemas simples.

Se introdujeron conceptos importantes para aplicar luego en sistemas más complejos.

Se presentaron como ejemplos trabajos llevados a cabo en la planta Piloto, que permitieron mejorar, acondicionar y caracterizar procesos o elementos útiles para seguir adquiriendo conocimientos, descriptos a su vez en próximos Capítulos.

Se introdujo una advertencia ausente en libros de grado respecto a la adecuada selección y procesamiento de datos experimentales –con el fin de obtener en la práctica ajustes de parámetros representativos; como la constante de tiempo, evitando la falsificación ocasionada por la intromisión de dinámicas ajenas al proceso en cuestión– y las diferencias entre la linealización teórica y la práctica.

Nomenclatura del Capítulo 2

A	área [m^2]
C_p	capacidad calorífica [J/kg.K]
C_v	coeficiente de descarga (válvulas)
C	concentración [mol/m^3]
E	tensión [V]
f	función variable en el tiempo
F	caudal [m^3/s]
g	gravedad [m/s^2]
G	función de transferencia
h	(Ej. 2-1) coeficiente de transferencia de calor [$\text{J/m}^2.\text{s}$]
h	(Ej. 2-8) nivel en el tanque [m]
K	ganancia
L	demora [s]
m	masa [kg]
R	resistencia de la válvula
s	parámetro de la transformada de Laplace [s^{-1}]
t	tiempo [s]
T	temperatura [K]
U	valor de escalón
v	velocidad [m/s]
x	variable de entrada
X	respuesta fraccional de la variable x
y	variable de salida
Y	respuesta fraccional de la variable y

Supraíndices

$*$	variables desviación
-----	----------------------

Subíndices

0	valor inicial
∞	valor final
i,j	índices variables

a	ambiente
in	entrada
ref	referencia
ee	estado estacionario

Símbolos griegos

τ	constante de tiempo [s]
ρ	densidad [Kg/m ³]

REACTORES HOMOGÉNEOS IDEALES

Es esencial para el diseño de reactores el conocer los fundamentos de la cinética química, el dominio de balances de masa y el modelo de flujo que caracteriza su funcionamiento. En este Capítulo se hace un resumen sintético de conceptos y definiciones básicas, y a continuación se dan ejemplos de prácticas especiales realizadas con reactores de diferentes geometrías, tamaños y formas de operación. En todos los casos se asume un modelo ideal de mezcla. Luego, en el Capítulo 4 se verifica esta suposición y se analizan los ensayos más comunes para alcanzar este objetivo.

3.1 Reactores químicos

Se denomina reactor al sitio físico donde ocurre una reacción química. El diseño de reactores químicos es la parte de la ingeniería específica del ingeniero químico; en esta tarea es necesario contemplar qué cambios es de esperar que ocurran en el sistema y a qué velocidad, lo que a su vez involucra la interrelación de diversos factores (termodinámica, cinética química, transferencia de calor, etc.).

En este Capítulo se enfocará el estudio en los *reactores homogéneos*, aquellos que tienen una única fase. Pueden clasificarse según su geometría, su forma de operación, o en base al tipo de intercambio de calor que tengan con el medio, ya sea que mantengan su temperatura constante (isotérmicos), o no (adiabáticos, NINA, etc.).

También pueden tener distintas escalas:

- Tamaño relativo de escalas: laboratorio < piloto < industrial
- Dimensiones para cada escala: depende del área de aplicación

Por último, pueden también clasificarse según sus tipos de mezcla en Ideales y Reales.

REACTORES IDEALES

Pueden distinguirse dos tipos de reactores ideales:

Reactores libres de gradientes o mezcla perfecta

Muchas veces denominado tanque agitado (TA), es aquel en que *todo el volumen de reactor tiene las mismas propiedades físicas*, es decir que la concentración y temperatura son uniformes. Existe más de una manera de operación de estos reactores, de las que distinguiremos sólo dos; las más usuales, que corresponden además a las prácticas de laboratorio: operación discontinua por lotes (TAD), frecuentemente llamada *batch*, y operación continua o con flujo (TAC). En el primer caso los reactivos se mezclan instantáneamente reaccionando durante un determinado tiempo en el que se interrumpe la reacción y se procede al vaciado del reactor y se repite el procedimiento. En el segundo caso, la concentración y temperatura en el interior del reactor es igual a la de salida del mismo.

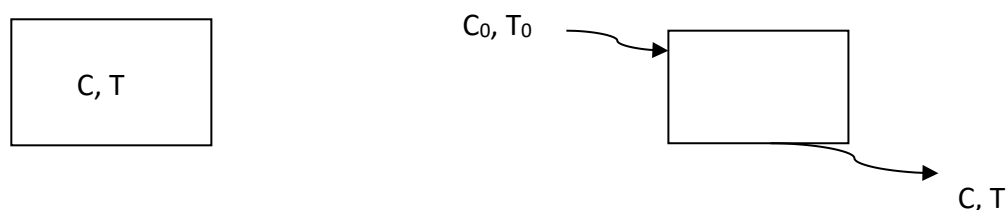


Figura 3.1. Reactores de mezcla perfecta TAD (izquierda) y TAC (derecha)

Reactores tubulares (TUB) ideales o de flujo pistón (RFP)

En este caso la composición del fluido varía con la coordenada de posición en la dirección del flujo; los reactivos avanzan a lo largo del reactor con una velocidad uniforme, presentando mezcla perfecta en la dirección radial (transversal al flujo), y mezclado nulo en la dirección axial (o paralela al flujo).

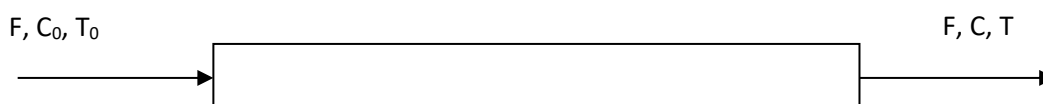


Figura 3.2. Reactor TUB ideal (RFP)

Cualquier reactor con características diferentes a las dos mencionadas se considera un reactor real. Algunos autores (Fogler, 1999) incluyen otros modelos, como por ejemplo el laminar; sin embargo debe advertirse que esa definición y cualquier otra que pueda explicarse con la combinación de las dos primeras, es arbitraria.

Cabe aclarar que el modelo de flujo no debe asumirse a partir de la forma o geometría de un reactor, sino que el mismo debe modelarse y verificarse con datos experimentales.

3.2 Cinética química

Una reacción química toma lugar cuando las uniones entre átomos de las moléculas de uno o más reactivos se rompen y reorganizan para dar una o más moléculas de producto. Este fenómeno depende de la probabilidad que tienen las moléculas para interaccionar y colisionar entre sí, por lo tanto la velocidad de reacción se incrementa con la concentración.

Para que una reacción química sea espontánea, el cambio de energía libre (ΔG) del proceso debe ser negativo. Pero una reacción que es termodinámicamente posible es de utilidad práctica solamente si ocurre en un tiempo razonable. Para esto, es necesario que los reactivos puedan impactarse en una posición favorable y con energía suficiente. Como consecuencia y salvo excepciones, la velocidad de reacción se acelera principalmente con el incremento de concentración y/o de temperatura, ya que, aumentando la temperatura del sistema de reactivos, aumenta su energía cinética y, por lo tanto, la velocidad de reacción.

Velocidad de reacción

La *velocidad de reacción* se define como la velocidad de desaparición de reactivos o la velocidad de formación de productos por efecto de la reacción química. En sistemas de reacciones homogéneas la cuantificación de la desaparición de una especie A, r_A , es el número de moles del reactivo A que reaccionan por unidad de tiempo por unidad de volumen.

Matemáticamente la *velocidad de reacción* es una expresión algebraica dada por la ecuación cinética o ley cinética, por ejemplo:

$$r = -kC^\alpha \quad (3.1)$$

Donde k es la constante de velocidad y α es el orden de reacción. Ambos, k y α , son parámetros cinéticos que deben ser determinados empíricamente.

Una alternativa a la ecuación (3.1) es presentar C/C_0 en términos de *conversión*,

$$x = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (3.2)$$

La constante de proporcionalidad entre la velocidad de reacción y la concentración de productos de las especies involucradas en un paso elemental es llamada *constante de velocidad*. Esta es una medida de la velocidad de reacción, para una concentración fija de reactivos, a mayor constante de velocidad, mayor velocidad de reacción.

La determinación de la constante de velocidad es un ítem importante en el estudio de la cinética porque la conversión y selectividad de una reacción química dependen de estos parámetros.

Además de la concentración y temperatura adecuadas para tener una velocidad de reacción satisfactoria, debe tenerse en cuenta que el tiempo de permanencia en el reactor depende de su tamaño, del caudal en el caso de reactores con flujo, de la presión y también de la geometría y otras características como el sistema de agitación u otros elementos que determinan el patrón de flujo.

Reactores TAD y TUB ideales

El caso más simple para ilustrar cómo se obtienen las leyes o ecuaciones características de diseño a partir de la ecuación cinética y del balance de masa es el del TAD y el TUB ideales.

En ambos casos los reactivos tienen un tiempo de permanencia en el reactor que es único. En un reactor tanque agitado con mezcla perfecta discontinuo o por lotes, no hay un gradiente de concentración, y los reactivos tienen todos un tiempo de contacto igual a t ,

$$t = \text{permanencia en TAD desde el inicio de reacción} \quad (3.3)$$

En un reactor tubular o de flujo pistón en estado estacionario no hay mezclado en la dirección axial, y los reactivos desaparecen debido a la reacción química según el tiempo de contacto o tiempo de retención t ,

$$t = \frac{\text{volumen del reactor}}{\text{caudal volumétrico}} = \frac{V}{F} \quad (3.4)$$

De esta manera, para ambos reactores el balance de masa resulta ser el mismo:

$$\frac{dC}{dt} = r, \quad (3.5)$$

El *Método Integral de análisis* es comúnmente utilizado para describir cómo la concentración de los reactivos (o la conversión) varía con el tiempo de contacto ($C(t)$). Acoplando el balance de masa a la ecuación cinética de la reacción e integrando, puede verse que ambos reactores presentan la misma funcionalidad para la concentración en el tiempo.

$$\int \frac{dC}{r} = t \quad (3.6)$$

De esta manera puede verse claramente la analogía entre los reactores de mezcla perfecta operando por lotes o en estado transitorio, y los reactores de flujo pistón operando de manera continua, en estado estacionario.

Determinación de Constantes de Velocidad y Tiempo de Vida medio

Los **gráficos característicos** resultan del método integral de análisis y permiten determinar los parámetros cinéticos y representar a su vez la concentración de reactivos o la conversión x alcanzada a un tiempo determinado t . Establecer esta relación es uno de los aspectos más importantes en el diseño de un reactor.

Para un reactor TAD o TUB ideal, la solución del método integral para una reacción de segundo orden es

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2 \quad (3.7)$$

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt \quad (3.8)$$

A partir de una regresión lineal de los datos experimentales obtenidos, se obtiene el gráfico característico y es posible calcular el valor de k que es igual a la pendiente de la curva $1/C$ vs. T .

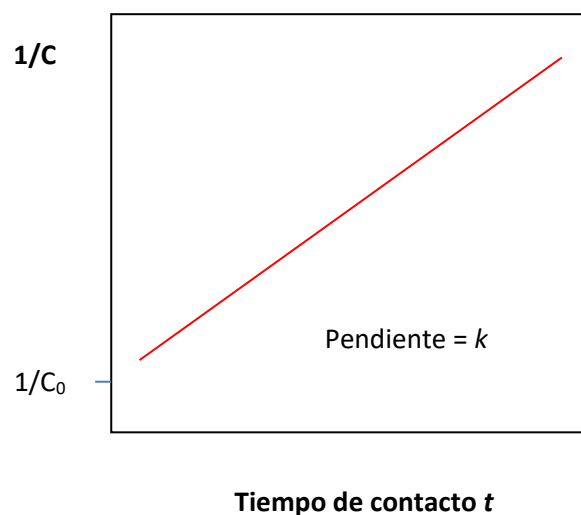


Figura 3.3. Gráfico característico para una reacción de segundo orden irreversible

Para reacciones de segundo orden irreversible, los gráficos de C_0/C (o $(1-x)^{-1}$) en función del tiempo adimensional $t_{ad}=kC_0 t$ son líneas rectas con valor inicial unitario y pendiente igual al producto kC_0 . La inversa de este valor es el tiempo en que la mitad del reactivo se ha consumido ($x=0.5$, ó $C_0/C=1/(1-x)=2$), o *tiempo de vida media*,

$$t_{1/2} = (kC_0)^{-1} \quad (3.9)$$

Determinación de la energía de activación

La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura está dada por la relación de **Arrhenius**,

$$k = A e^{-E/RT} \quad (3.10)$$

donde R es la constante universal de los gases ($= 8.3145 \text{ J/mol}$); A y E son el factor pre-exponencial y la energía de activación respectivamente. Cabe recordar que una menor energía de activación implica mayor reactividad del sistema. Es posible calcular el valor de E/R , igual al valor absoluto de la pendiente de la curva $\ln k$ vs. $1/T$.

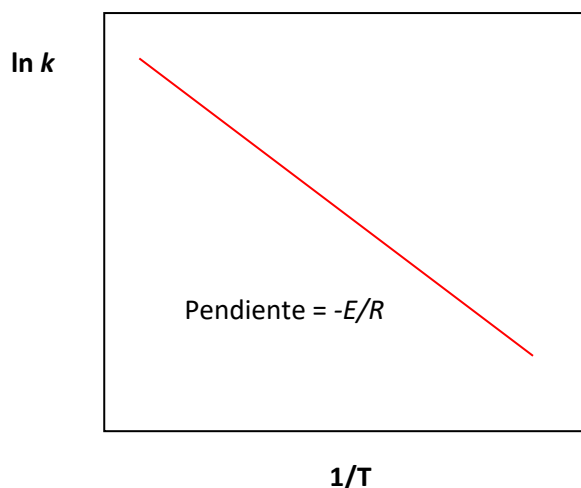
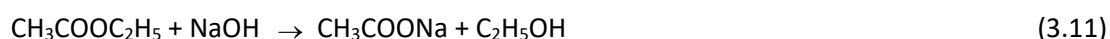


Figura 3.4. Dependencia de la constante de velocidad con la temperatura

3.3 Criterio de selección de reacciones de estudio

- Hidrólisis de acetato de etilo en medio básico



Los motivos por los cuales se eligió esta reacción fueron múltiples. Inicialmente, fue a partir de la disponibilidad de reactivos, y por facilitar el seguimiento mediante conductimetría y agilizar de esta manera los ensayos. El medio básico tiene además una ventaja práctica sobre el ácido y es que preserva de la oxidación a los elementos férricos, presentes en distintas partes de los reactores de la Planta Piloto.

Posteriormente, a partir del año 2008, otro importante motivo para trabajar en esta reacción fue la interacción con la empresa GUNT de Alemania de equipamiento didáctico para la enseñanza de ingeniería a nivel universitario internacional. El reactor tubular CE100, de la mencionada empresa, que fuera adquirido mediante fondos de proyecto FOMEC, presentó algunas fallas constructivas y sufrió algunas roturas por demoras en su traslado a Alemania. La empresa ofreció cubrir los costos de estadía y reconstrucción del equipo sin costo alguno para la UNMdP, a cambio de un chequeo de la operatividad de la unidad y puesta a punto para trabajar, de acuerdo a lo propuesto por los docentes de la UNMdP, a concentraciones muy diferentes a las del manual de operación original.

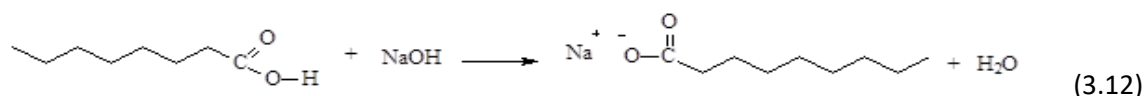
La concentración de reactivos propuesta para la práctica fue mucho menor que la original ($\approx 10\text{M}$) con el fin de trabajar con mayor seguridad en la operación (menor toxicidad), hacer un uso más racional de los reactivos y lograr un menor impacto ambiental de los residuos generados; pero, a su vez, mayor a las habituales utilizadas en condiciones de dilución infinita ($\approx 10^{-3}\text{M}$), con la idea de acercarse a situaciones reales, en correspondencia a una situación práctica de operación de reactor.

Muchas veces ocurre que algunas suposiciones básicas empleadas en el análisis de ensayos de laboratorio no son aplicables a la mayoría de los casos prácticos; gran parte de las actividades experimentales realizadas en la formación de grado en ingeniería se realizan bajo condiciones tales en

que el análisis se ve extremadamente simplificado. Las condiciones de trabajo seleccionadas para el ajuste a modelos clásicos llevan a prácticas seguras pero alejadas de situaciones cotidianas y poco conducentes a poner a prueba los conocimientos adquiridos. Estas simplificaciones no sólo alcanzan a las ecuaciones de diseño empleadas, sino que la información respecto a los elementos de medición y control tenida en cuenta para la práctica es insuficiente e imprecisa. El seguimiento de reacciones químicas por conductimetría no es una excepción; soluciones infinitamente diluidas, sensores de respuesta lineal con dinámica despreciable y compensación automática de temperatura permiten en la mayoría de los casos interpretar los resultados sin mayor esfuerzo y a partir de datos disponibles en bibliografía. Sin embargo, en muchos procesos industriales la dilución infinita no es apropiada, porque requerirían un tamaño excesivo de reactor para alcanzar conversiones razonables. En este Capítulo, se presentan los errores más usuales y menos advertidos en las mediciones de conductancia, y su incidencia en un estudio clásico de cinética química, empleando como ejemplo un reactor tubular para estudiar una clásica reacción irreversible de segundo orden, la hidrólisis en medio básico del acetato de etilo.

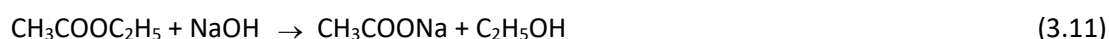
- Saponificación de ácidos grasos

El objetivo es la obtención de jabón azufrado utilizado para el tratamiento de sarnilla, para ser entregado a especialistas en salud de una salita asistencial local (ver detalle en Ejemplo 3-4).



Grado de avance - Reacción irreversible (2º orden) seguida por conductimetría

Se debe establecer la relación entre la conversión y la conductividad para la reacción de hidrólisis de acetato de etilo en medio básico, la que se representa de manera usual o simplificada



Cuya ecuación cinética obedece a una reacción de segundo orden

$$r = -kC_A C_B \quad (3.14)$$

donde

r = velocidad de reacción

C_A = concentración de reactivo A (acetato de etilo)

C_B = concentración de reactivo B (hidróxido de sodio)

k = constante de velocidad

Si se parte de una alimentación equimolar de reactivos, y se escribe la ecuación cinética en función de la conversión:

$$C_A = C_B = C_0(1-x) = C \quad (3.15)$$

se llega a una ecuación de pseudo-segundo orden en A, y la expresión para r es igual a la 3.1 con $\alpha=2$.

$$r = -kC^2, \quad (3.16)$$

y por lo tanto es aplicable el análisis previamente desarrollado.

Evaluación de la conversión

Para la reacción de hidrólisis de acetato de etilo en medio básico, sólo el hidróxido de sodio y el acetato de sodio contribuyen a la conductividad de la solución, porque el acetato de etilo y el etanol no se disocian en estas condiciones experimentales. De esta manera, es posible seguir el progreso de la reacción midiendo los cambios de la conductividad en el tiempo debido a la diferencia entre la movilidad de reactivos y productos. En el Apéndice 3 pueden verse conceptos y definiciones básicas relacionadas con medidas de conductividad. Para el análisis de los datos experimentales se ven a continuación dos casos:

a) Reactivos puros

Se asume que, en primera instancia, se trabaja con agua destilada y reactivos puros. Si la mezcla tiene propiedades aditivas, la conductividad de la solución puede ser expresada como:

$$\kappa = k_c \sum_i \lambda_i C_i, \quad (3.17)$$

$$\kappa = k_c \left[\Lambda_{NaOH} C_{NaOH} + \Lambda_{NaCH_3COONa} C_{CH_3COONa} \right] \quad (3.18)$$

donde

$$\Lambda_{NaOH} = \lambda_{Na^+} + \lambda_{OH^-}; \quad \Lambda_{CH_3COONa} = \lambda_{Na^+} + \lambda_{CH_3COO^-} \quad (3.19 \text{ a y b})$$

Sustituyendo en la ecuación (3.18) las concentraciones de hidróxido de sodio y acetato de sodio por sus equivalentes en términos de la conversión x ,

$$C_{NaAc} = C_{NaOH}^0 x, \quad C_{NaOH} = C_{NaOH}^0 (1-x); \quad (3.20 \text{ a y b})$$

La relación entre x y κ resulta:

$$x = \frac{k_c \Lambda_{NaOH} C_{NaOH}^0 - \kappa}{k_c (\Lambda_{NaOH} - \Lambda_{CH_3COONa}) C_{NaOH}^0} \quad (3.21)$$

La ecuación (3.21) muestra que si la conductividad de la mezcla de reactivos es medida a un tiempo de reacción t , luego la conversión x puede ser evaluada si el resto de los parámetros son conocidos.

De acuerdo a los conocimientos adquiridos en el Capítulo 2 y Apéndice 3 - Conductimetría, se seleccionarán los valores adecuados de conductividades equivalentes para una correcta linealización. De los resultados obtenidos en prácticas realizadas en la planta, (CONEIQ 2010), puede inferirse que únicamente debe emplearse como valor equivalente de reactivos y productos a los publicados en bibliografía en el caso en que la solución tenga una dilución infinita y si la corrección de conductividad por temperatura corresponde a la ATC estándar. De lo contrario deben hacerse ensayos a mayores concentraciones, correspondientes al caso de aplicación real.

Ej. 3-1 Determinación de conductividad equivalente en sistemas no diluidos (reactivos puros)

Motivación:

- **Determinar experimentalmente la dependencia de la conductividad equivalente con la concentración y con la temperatura, imprescindible para el análisis de ensayos preliminares en el reactor TAD de la Planta Piloto (reacción de hidrólisis de acetato de etilo en medio básico).**
- **Comprender cómo funciona el conductímetro utilizado: estudiar la linealidad del sensor, el tiempo de respuesta del mismo y la compensación automática de temperatura.**

Los valores de conductividad equivalente disponibles en bibliografía corresponden a dilución infinita y 25°C, los que debemos conocer para emplear la Ecuación 3.21 con el objeto de vincular a cada medición de conductividad uno de concentración o conversión deberían estar evaluados para concentraciones y temperaturas diferentes.

En la Figura E3-1.1 (página siguiente) se observa la dependencia con la temperatura de conductividades equivalentes de NaOH y NaAc para concentraciones entre 0.05 y 0.2M, tanto obtenidas experimentalmente como tomadas de bibliografía.

Conocimientos adquiridos

- **La compensación de temperatura automática (ATC) estándar es adecuada ya que tanto reactivos como productos se apartan en menos del 0,2% del valor estándar 2% en todos los casos.**
- **El empleo de conductividades equivalentes de bibliografía (soluciones infinitamente diluidas) en cambio, induce errores significativos en el cálculo de la conversión a partir de la conductividad.**
- **Los valores de los datos físico-químicos evaluados son mucho más numerosos que los existentes en bibliografía y permiten un análisis correcto de las experiencias realizadas con los reactores empleados en las secciones siguientes, tanto TAD como TUB.**

(Linealidad del sensor, tiempo de respuesta, compensación automática de temperatura: Ver detalles en Apéndice 3 – Conductimetría)

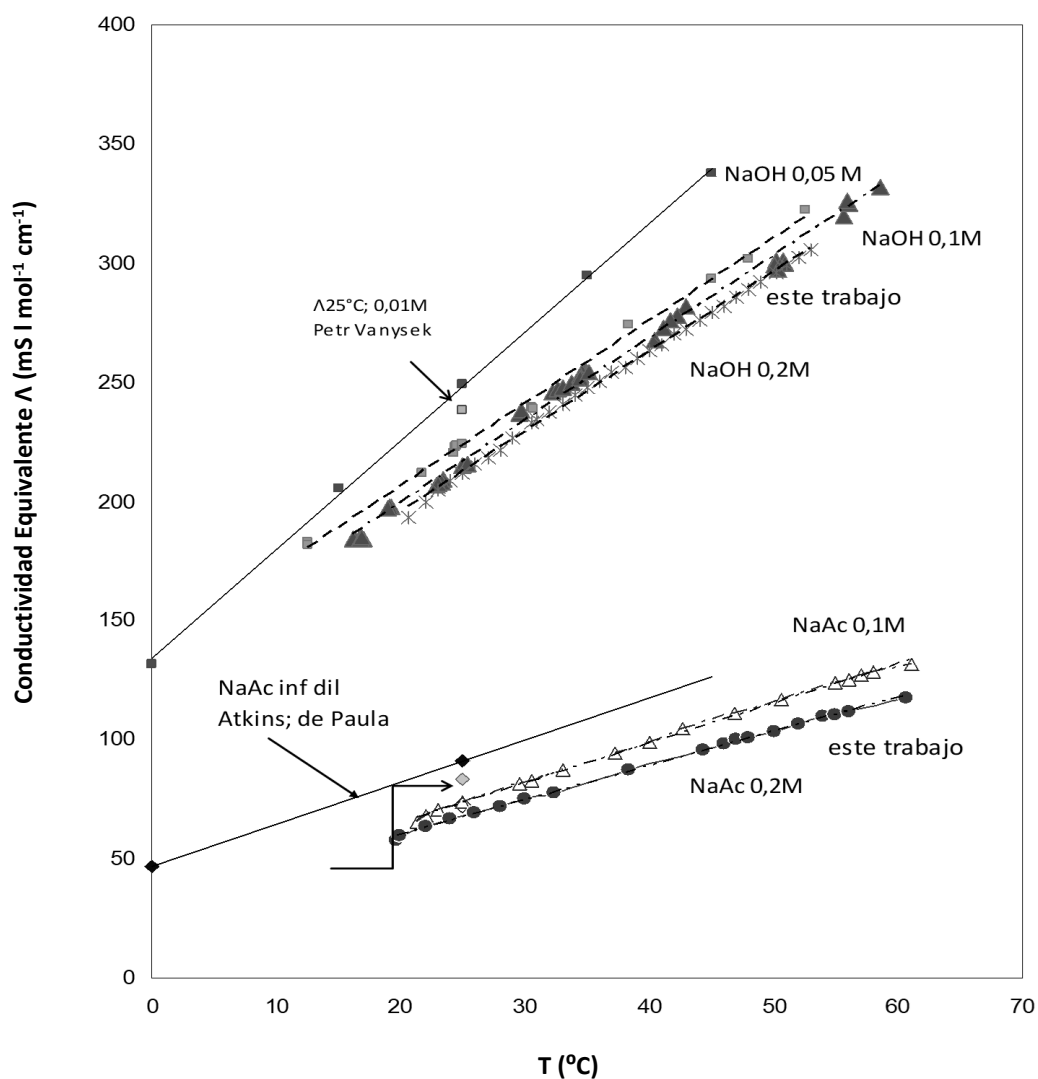


Figura E3-1.1. Dependencia con la temperatura de conductividades equivalentes de NaOH y NaAc para concentraciones entre 0.05 y 0.2M

b) Reactivos impuros

En el caso en que se trabaje con reactivos no totalmente puros (ejemplo, reactivos grado técnico o uso de agua de red para realizar las soluciones), una manera alternativa y más segura de obtener la relación entre la conversión y la conductividad es sabiendo que sigue una relación lineal del tipo

$$x = C1 + C2 \cdot \kappa \quad (3.22)$$

Los valores de C1 y C2 pueden determinarse si se conocen las conductividades iniciales y finales, correspondientes a conversión nula y total ($x = 0$ y $x = 1$). Este ejemplo es válido para una reacción

irreversible, y asumiendo que si bien hay más de un electrolito presente, los únicos participantes en la reacción son A y B, lo que debería verificarse experimentalmente.

Este método también es útil cuando por algún motivo no se cuenta con una calibración reciente del instrumento de medición, siempre que se pueda verificar una relación lineal entre la conductividad y la concentración de reactivos y productos.

Ej. 3-2 Reactor mezcla perfecta de laboratorio operado por lotes

Motivación:

-Realizar ensayos preliminares en reactor TAD (PPIQ) con el objeto de programar anticipadamente las condiciones de trabajo de los ensayos con el reactor TUB en GUNT, Hamburgo.

-Estas son las pruebas con las que se argumentó en Alemania –sobre la base de que el análisis de un TUB en estado estacionario es equivalente a un TAD– que es posible utilizar condiciones de reacción a concentraciones mucho más bajas que la del manual original del reactor TUB (para reducir peligro de daños y residuos químicos) pero mayores a las de dilución infinita (en condiciones más cercanas a realidad) y aún así poder realizar prácticas cuyos objetivos fueran por ejemplo:

Verificación de irreversibilidad y orden de reacción

Determinación de constantes de velocidad o tiempo de vida medio



Figura E3-2.1. Equipo empleado para los ensayos

Los reactores de laboratorio TAD empleados en la planta son recipientes de vidrio con un sistema de agitación magnética y una placa calefactora para alcanzar la temperatura de reacción deseada. Una termocupla y una celda conductimétrica sumergidas en el seno del líquido, conectadas con un sistema de registro *online* permiten el monitoreo continuo de las variables.

Al trabajar con agua pura en sistemas abiertos ocurre la acidificación del medio por la disolución de dióxido de carbono del aire. La reacción asociada es la siguiente:



En sistemas con una concentración igual o inferior a 10^{-3} M la cantidad de hidróxido de sodio consumido en la neutralización del medio acidificado por la disolución de CO_2 no es despreciable y, por lo tanto, la constante aparente de la reacción de hidrólisis es mayor a la esperada. En estos casos, trabajar con un reactor abierto sin falsificación de las constantes cinéticas es posible sólo si se evita el contacto con el aire. Este hecho fue corroborado experimentalmente, en ensayos adicionales con hidróxido de sodio muy diluido (en ausencia de acetato de etilo) en los que se observaba una disminución monótona del pH y de la conductividad del sistema, que cesaba instantáneamente al tapar el reactor.

Utilizar concentraciones mayores a la que comúnmente se consideran dilución infinita hace que se pueda trabajar con sistemas abiertos, sin que sean tan susceptibles a la disolución de CO_2 y al consumo adicional de reactivos (hidróxido de sodio) debido a la neutralización del medio levemente ácido. Asimismo, trabajar con concentraciones mayores permite utilizar agua de red y evitar el consumo de grandes cantidades de agua destilada.

Las Figuras E3-2.2 y E3-2.3 muestran los resultados obtenidos para la hidrólisis de EtAc con NaOH a 19°C , para una mezcla equimolar de concentración inicial $C_0 = 0.03 \text{ mol/l}$.

En este caso, todos los valores experimentales caen sobre una recta, lo que verifica el segundo orden de la reacción. Del valor de la pendiente de la recta puede evaluarse $k = 3.669 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} = 0.06115 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

El valor de origen es concordante con el esperado de acuerdo a la concentración inicial, $0.03^{-1} \text{ L mol}^{-1} = 33.3 \text{ L mol}^{-1}$. El tiempo en el que se ha consumido la mitad de reactivo – o tiempo de vida media $t_{1/2}$ – es 9.381 min, concordante también con el valor calculado $= (3.669 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \times 0.03 \text{ mol l}^{-1})^{-1} = 9.08 \text{ min}$.

Avance de la reacción de hidrólisis de acetato de etilo en medio básico

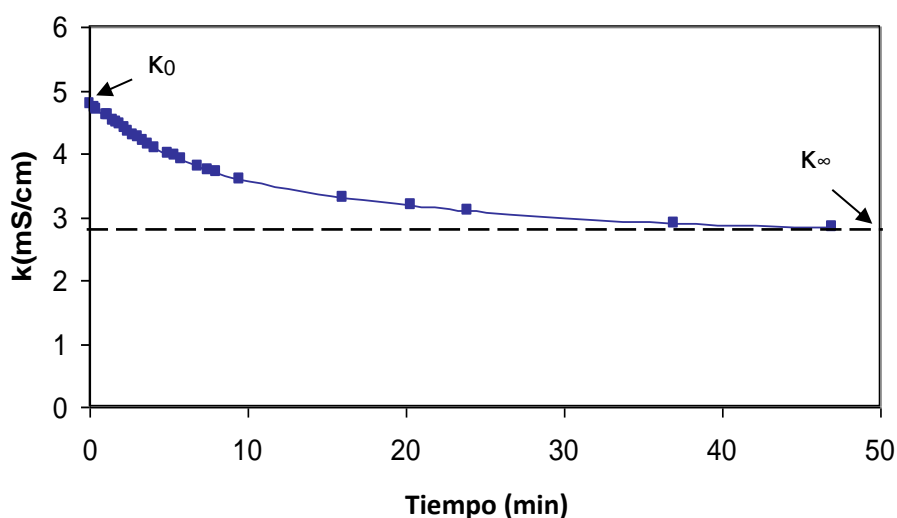


Figura E3-2.2. Curva conductividad-tiempo para la hidrólisis de EtAc a 18-19°C; $C_{NaOH^0}=C_{EtAc^0}=0.03M$

Determinación de k

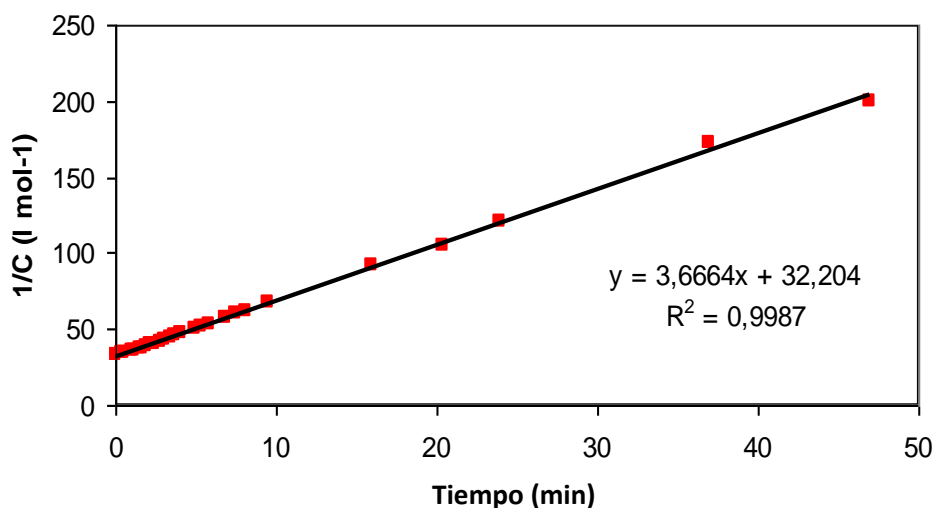


Figura E3-2.3. C_0/C vs. tiempo para reacción reactor batch volumen constante a 19°C

Dividiendo la escala del tiempo por este valor y a los de ordenada por $1/C_0$ se obtiene la curva adimensional $C_0/C (=1/(1-x))$ vs kC_0t . La Figura E3-2.4 muestra las curvas teóricas, asumiendo que la reacción puede ser reversible. A valores grandes de la constante de equilibrio ($K_e=10^3$) las curvas coinciden con la de una reacción irreversible.

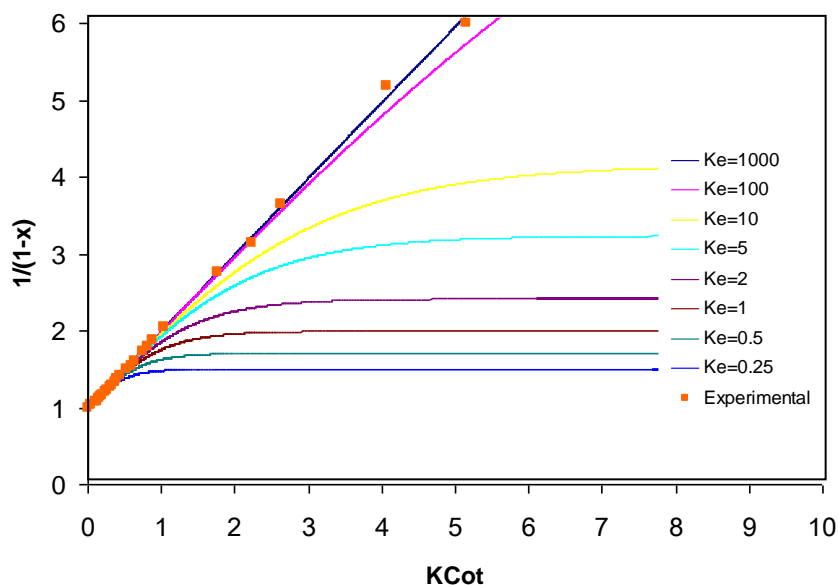


Figura E3-2.4. Comparación de resultados experimentales para la hidrólisis del EtAc en medio básico a 19°C (símbolos) y curvas teóricas (líneas); en un reactor batch de volumen constante

La comparación entre las curvas teóricas y la curva característica experimental permite verificar para la hidrólisis del acetato de etilo a 19°C la conducta esperada para una reacción **irreversible de segundo orden**. La constante de velocidad obtenida a 19°C, $k = 0.0611 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ está de acuerdo con valores publicados en la literatura (Bansforf, 1970) a 25°C, $k = 0.111 \text{ L mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Conocimientos adquiridos

- Al trabajar en sistemas abiertos con una concentración igual o inferior a 10^{-3} M , puede observarse una falsificación de los parámetros cinéticos (la constante aparente de la reacción de hidrólisis es mayor a la esperada) debido a la cantidad adicional de hidróxido de sodio consumido en la neutralización del medio (acidificado por la solubilización del CO_2 atmosférico adsorbido).
- Utilizar concentraciones mayores a la que comúnmente se considera dilución infinita hace que se pueda trabajar con sistemas abiertos; asimismo, esto permite utilizar agua de red y evitar el consumo de grandes cantidades de agua destilada.
- Los parámetros cinéticos obtenidos son reproducibles, y están de acuerdo con valores reportados. Se verificó satisfactoriamente que la reacción bajo estudio es de segundo orden, irreversible.

3.5 Reactor tubular (TUB)

En la Figura 3.5 puede verse el esquema del sistema empleado para el estudio cinético con el reactor TUB.

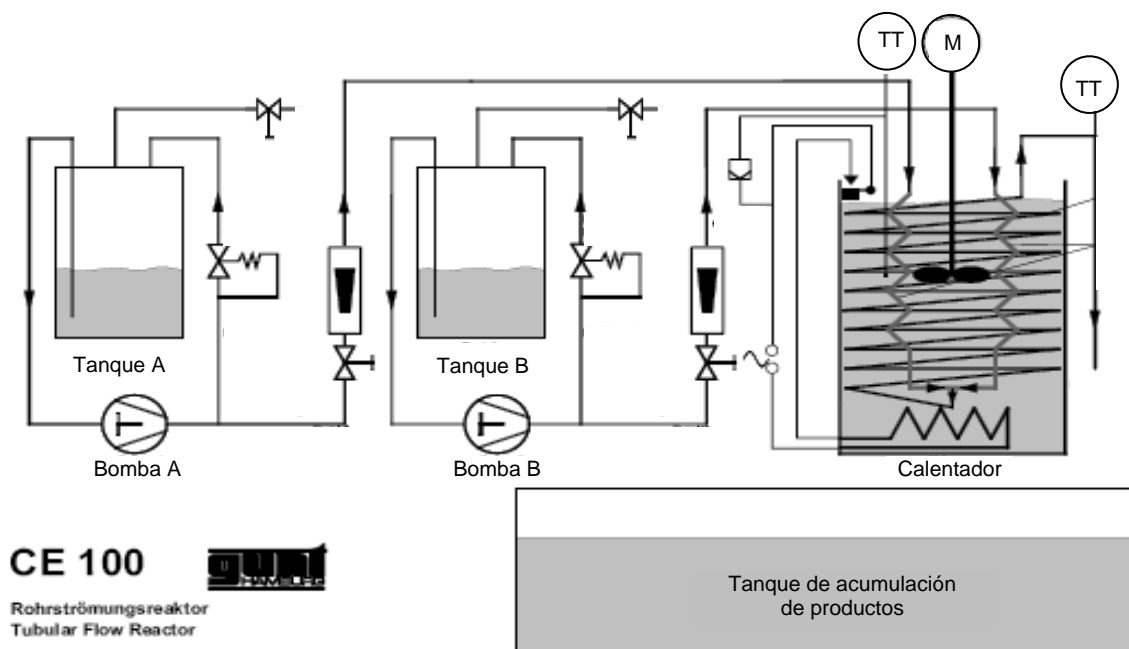


Figura 3.5. Esquema correspondiente al reactor tubular (TUB, GUNT CE100)

Los reactivos A y B ingresan al reactor en virtud de la propulsión de las bombas respectivas, ingresando por la parte superior del tanque con el fin de que se precalienten ambas corrientes en el baño termostático calefaccionado con una resistencia eléctrica.

En la parte inferior del tanque se mezclan los reactivos a la temperatura de reacción, en el punto de ingreso al reactor tubular, del que salen los productos de reacción C y D y eventualmente A y B sin reaccionar, y son descargados en un tanque ubicado en la parte inferior del sistema.

El monitoreo del avance de reacción se realiza por conductimetría. La corriente de salida del reactor ingresa en una pieza de acrílico que contiene la celda de medición de un transmisor de conductividad (conductímetro), por lo que se puede medir en forma continua la conductividad de la mezcla, y luego va al tanque de acumulación de efluente. Esta pieza de acrílico fue diseñada y torneada en el taller de la planta Piloto; por sus características y material de construcción aísla eléctricamente a la sonda de ruidos eléctricos del equipo. Además permite ver el flujo a través del mismo, siendo didácticamente atractivo. Para evitar excesiva presión en la descarga de las bombas, una línea de retorno puede ser abierta por válvulas reguladoras (ver Figura 3.5).

*Ej. 3-3 Reactor Tubular (TUB CE 100 – GUNT)***Motivación:**

- **determinar las limitaciones operativas del nuevo equipo incorporado a la planta.**
- **determinar los parámetros cinéticos de la reacción bajo estudio.**
- **estudiar el impacto de los errores experimentales en el análisis de los resultados obtenidos.**

a) Efecto del tiempo de contacto y de la temperatura de reacción sobre el grado de avance de la reacción de hidrólisis del acetato de etilo (conversión)

Las variables que se pueden modificar en la práctica son el tiempo de contacto (a través de la regulación de los caudales de entrada de los reactivos) y la temperatura de reacción, que a su vez determinan la conversión de la reacción bajo estudio. Los resultados obtenidos de las pruebas experimentales realizadas en GUNT GmbH se resumen en la Figura E3-3.1 a continuación:

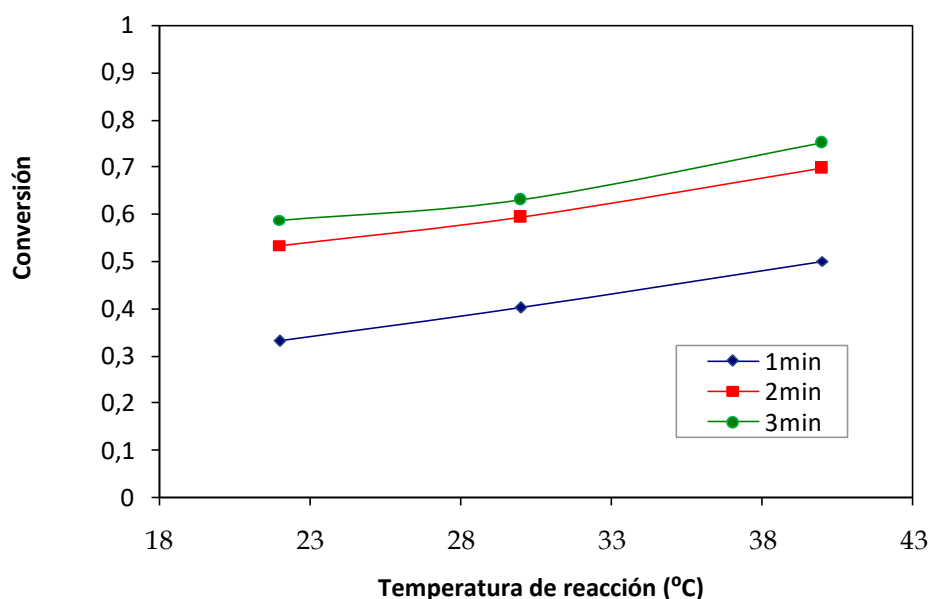


Figura E3-3.1. Efecto del tiempo de contacto y la temperatura de reacción, reactor TUB

b) Determinación de constantes cinéticas

La Figura E3-3.2 muestra el gráfico característico obtenido con el reactor tubular CE100 a 22 °C y una concentración inicial $C_0 = 0.1 \text{ mol/l}$, en función del tiempo de contacto. El valor de la constante de velocidad obtenido a 22°C $k = 0.07763 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, coincide con los determinados en la planta para esta reacción a temperaturas similares y con los valores de bibliografía (ver Ejemplo anterior, 3-2).

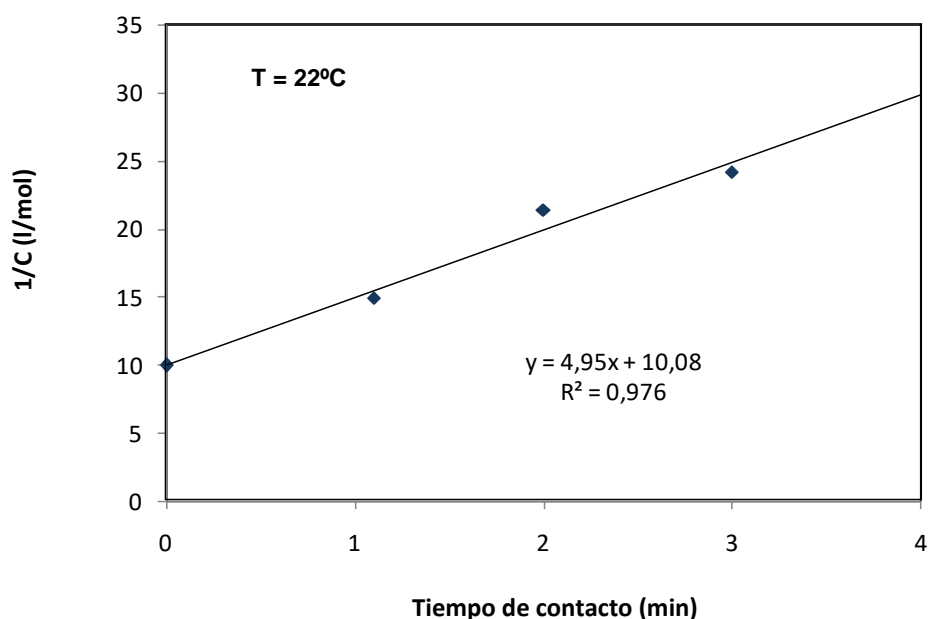


Figura E3-3.2. Curva característica de un TUB ideal para una reacción de segundo orden. La pendiente de la recta es igual a la constante cinética k

c) Efecto de la Temperatura en la determinación de los parámetros cinéticos

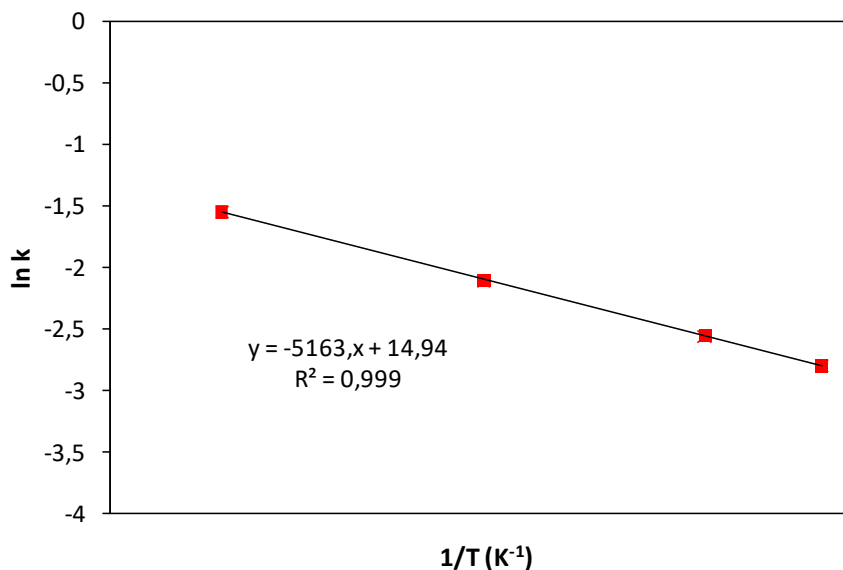


Figura 3-3.3. Efecto de la Temperatura en los parámetros cinéticos. La pendiente de la recta de Arrhenius es proporcional a la Energía de Activación (E/R)

Del ajuste lineal del gráfico característico correspondiente al logaritmo de k en función de la inversa de la temperatura absoluta puede obtenerse el valor de Energía de Activación para la reacción bajo estudio. Nuevamente el valor obtenido es consistente con otros reportados en bibliografía: $E/R = 5472.7$ (Smith, 1970); $E/R = 5089.7$ (Keusch, 2000).

Sin embargo, como se explica en el apartado siguiente, para la determinación de parámetros es importante tener en cuenta otros factores, como la incidencia de la temperatura o el arrastre de error a partir de las expresiones matemáticas con las que se trabaja.

d) *Impacto de los errores experimentales en el análisis de los ensayos de acuerdo al punto de operación*

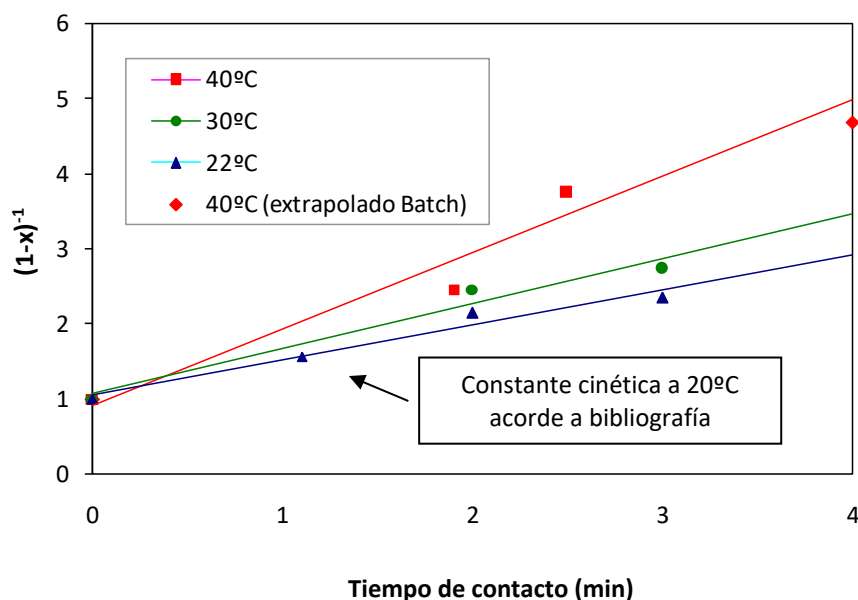


Figura E3-3.4. Determinación de constantes cinéticas a distintas temperaturas de reacción.
La pendiente de $Co/C (= (1-x)^{-1})$ vs. t es igual a kCo .

En la Figura E3-3.4 se observa cómo los puntos experimentales a temperaturas bajas se alinean convenientemente de acuerdo a la recta característica para un segundo orden en un reactor TUB Ideal. Sin embargo, a mayores temperaturas los resultados presentan una dispersión importante, que asimismo se incrementa a mayores tiempos de contacto.

Esto se debe a la funcionalidad de la ordenada con la conversión, y puede comprenderse fácilmente con un ejemplo numérico: observar el error en $y = (1-x)^{-1}$ para un error relativo en la conversión del 10 %, cuando se trabaja a conversiones cercanas a a) $x = 0.1$; b) $x = 0.9$. En la Tabla E3-3 se muestran los valores correspondientes de x e y .

Tabla E3-3: conversión y error relativo asociado; reactor TUB

x	$y = 1/(1-x)$	Error ($y-y_0$)	$\Delta y/y$ (%)
0.09	1.10	-0.01	-1%
0.1	1.11	0.00	0%
0.11	1.12	0.01	1%
0.81	5.26	4.74	-47%
0.9	10.00	0.00	0%
0.99	100.00	9.00	900%

El mismo error relativo del 10% en la conversión, a conversiones bajas ($x = 0.1$) prácticamente no modifica el valor de y , sino que de hecho, lo ha reducido, dado que tenemos diferencias de $\pm 1\%$ en y . Por el contrario, para conversiones altas ($x = 0.9$), el error relativo se magnifica llegando a ser dos órdenes de magnitud mayor que el de la conversión.

Es por esto que es conveniente utilizar sólo los valores correspondientes a menores conversiones (pendiente inicial) para el cálculo de las constantes de velocidad y parámetros de Arrhenius (Energía de Activación). Por otro lado, el análisis de las variables que afectan el cálculo de parámetros a través de una regresión lineal nos demuestra que no es suficiente con que R^2 tienda a la unidad como criterio de bondad de ajuste.

Se observó que a caudales menores a 50ml/min las válvulas reguladoras abren la línea de retorno a los tanques de alimentación de reactivos y desestabilizan el funcionamiento causando caudal intermitente en el TUB, determinando un caudal máximo de 8 minutos. El tiempo mínimo, de 1 minuto, está determinado por el caudal máximo de los rotámetros, 300 y 350 ml/min. Cabe notar además que a temperatura mayor a 50-60 °C los conductímetros no presentan usualmente compensación por temperatura, y de hecho no es recomendable utilizar el sensor a temperaturas mayores a los 40 °C, lo que nos impone una condición adicional sobre las condiciones de operación.

Conocimientos adquiridos

La hidrólisis del acetato de etilo con hidróxido de sodio seguida por conductimetría es el ejemplo por excelencia de una reacción irreversible de segundo orden, y quizás la práctica de laboratorio más difundida en la enseñanza de grado; la diferencia en este caso radica en el enfoque de los objetivos.

Habitualmente se concentra la atención en verificar el orden de reacción, determinar el tiempo de vida medio, calcular los parámetros mediante regresiones lineales sin análisis adicionales, etc. En este caso se hace hincapié en un problema abierto que conduce a docentes y estudiantes a investigar (adquirir nuevos conocimientos) por medio de ensayos experimentales que permiten determinar las limitaciones operativas de un equipo y una comprensión mayor de:

- **conceptos básicos como la *linealidad* de un sensor, analizar el efecto en las mediciones del *tiempo de respuesta* del sensor empleado, con respecto al tiempo característico del proceso (medir en estado estacionario y en un volumen pequeño, al menos sensiblemente menor al volumen del reactor). Respecto a la ATC (compensación automática de temperatura) pudo determinarse en qué medida es adecuada para los diferentes electrolitos empleados.**
- **cómo determinar qué tan alejado del comportamiento de dilución infinita está una solución determinada y qué ventajas ofrece el trabajar a concentraciones intermedias, por ejemplo, en la minimización del impacto de reacciones secundarias no deseadas, como la disolución del CO₂ absorbido de la atmósfera en sistemas abiertos.**

- tener en cuenta los errores asociados a las mediciones y al tratamiento de datos. Analizar en qué condiciones los errores se amplifican y cómo pueden afectar los resultados.
- cómo seleccionar las condiciones de operación del reactor para que el efecto de los errores experimentales permita un resultado confiable en un análisis cinético.

3.6 Comparación de reactores ideales: TAD y TUB en estado estacionario

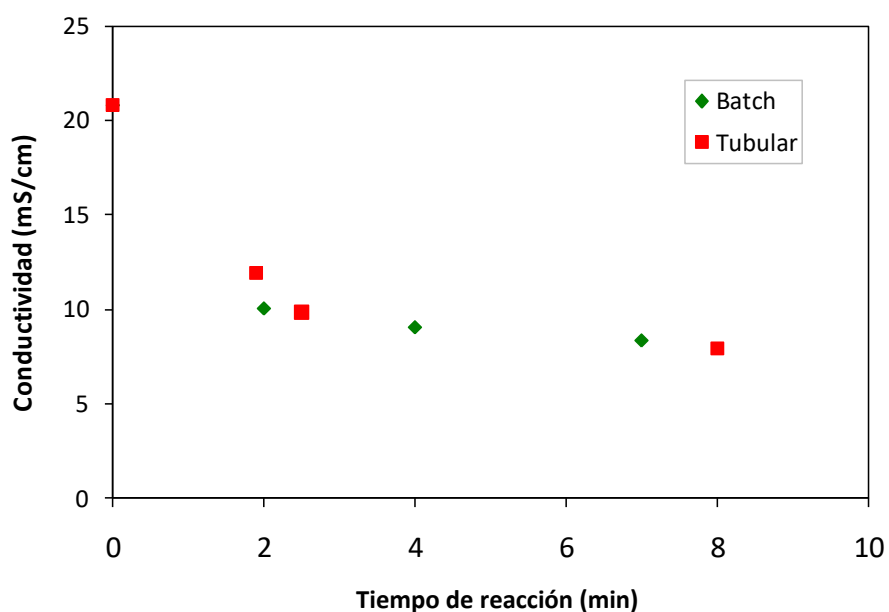


Figura 3.6. Comparación de experiencias con reactor de flujo pistón en estado estacionario y respuesta en reactor batch en estado transitorio a 40 °C

En la Figura 3.6 se observa la consistencia en el conjunto de datos experimentales tomados en reactores TAD y TUB, lo que verifica la analogía entre la respuesta dinámica de un reactor tanque agitado ideal y la conversión en estado estacionario de un reactor de flujo pistón, para un dado tiempo de contacto o de reacción.

3.7 Tanque agitado continuo a escala piloto

La reacción a seguir es la hidrólisis de acetato de etilo en medio alcalino, seguido por conductimetría, al igual que en las secciones anteriores. La diferencia en los objetivos radica en que el reactor es *continuo*, y se pretende analizar el efecto sobre la conversión del *número de Damköhler* ($Da = kV/F$ para una cinética de primer orden) no solo para la operación en *estado estacionario*, sino además en la *puesta en marcha*.

En *estado estacionario*, es usual señalar que la *conversión* alcanzada está determinada por el número adimensional Da , que es igual a la relación entre la constante cinética, asociada a la velocidad de desaparición por reacción, inversamente proporcional al tiempo de vida medio; y la relación F/V , inversamente proporcional al tiempo medio de residencia. Una manera de interpretarlo es como *la relación entre el tiempo disponible para la reacción (V/F), y el tiempo requerido para la misma ($1/k$) determina la conversión*.

El estado transitorio no es estudiado con frecuencia experimentalmente en los cursos de grado, sin embargo nos dará la oportunidad en este caso de poner en práctica, una vez más, la metodología de resolución de ecuaciones diferenciales mediante *linealización* presentada en el Capítulo 2; y observar *diferencias entre el desarrollo teórico de Taylor y el ajuste práctico de ganancias* o su valor práctico real. También, y no menos importante, es una oportunidad para los estudiantes de seleccionar adecuadamente las condiciones de operación, y trabajar en conjunto con otros grupos de trabajo, que estarán a cargo del control de temperatura de la reacción.

En la Figura 3.7 puede verse el esquema simplificado del reactor TAC en que ocurre la reacción



donde los subíndices A y B en las concentraciones indicadas en la alimentación y el efluente -iguales a las del interior del reactor- se refieren a las especies acetato de etilo y oxidrilo respectivamente.

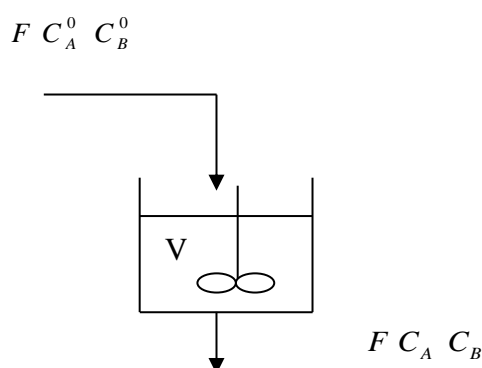


Figura 3.7. Tanque agitado continuo a escala piloto

Suposiciones de modelo:

- 1) El sistema es isotérmico, y el volumen y el caudal volumétrico permanecen constantes
- 2) Mezclado corresponde a un TAC ideal
- 3) La reacción es irreversible y la cinética responde a $r = -k \cdot C_A \cdot C_B$
- 4) $C_{A0(t)}, C_{B0(t)}$ son funciones escalón idénticas

Balance de masa para A:

$$V \cdot \frac{dC_A^*}{dt} = F \cdot C_{A0}^* - F \cdot C_A^* - k \cdot V \cdot [C_A \cdot C_B]^* \quad C_A^*(t=0) = 0 \quad (3.24)$$

Balance de masa para B:

$$V \cdot \frac{dC_B^*}{dt} = F \cdot C_{B0}^* - F \cdot C_B^* - k \cdot V \cdot [C_A \cdot C_B]^* \quad C_B^*(t=0) = 0 \quad (3.25)$$

Linealización

$$\text{Si } C_{A0}^*(t) = C_{B0}^*(t) \Rightarrow C_A(t) = C_B(t) \Rightarrow [C_A \cdot C_B]^* = [C_A^2]^*$$

$$C_A^2 = C_{Ae}^2 + 2 \cdot C_{Ae} \cdot (C_A - C_{Ae})$$

$$[C_A^2]^* = 2 \cdot C_{Ae} \cdot C_A^*$$

$$V \cdot \frac{dC_A^*}{dt} = F \cdot C_{A0}^* - (F + V \cdot 2 \cdot k \cdot C_{Ae}) \cdot C_A^* \quad C_A^*(t=0) = 0 \quad (3.26)$$

Si definimos $k' = 2 \cdot k \cdot C_{Ae}$

$$V \cdot s \cdot C_{A0(s)} = F \cdot C_{A0(s)} - (F + V \cdot k') \cdot C_{A(s)}$$

$$\frac{C_{A(s)}}{C_{A0(s)}} = \frac{K}{\tau \cdot s + 1}, \text{ donde } K = \frac{1}{1 + V/F \cdot k'}, \quad \tau = \frac{V/F}{1 + V/F \cdot k'} \quad (3.27)$$

$$\text{Notar que } K = \frac{C_{A\infty}^*}{\Delta C_A^0} = \frac{C_{A0}(1-x)}{C_{A0}},$$

$$\text{Si } k' = 0; x=0 \Rightarrow K = 1 \quad \text{y} \quad \tau = \frac{V}{F} \quad \text{"}\tau \text{ mezclado"}$$

Cuando no hay reacción, la respuesta del sistema corresponde al proceso de mezclado.

La verificación de mezclado perfecto puede hacerse graficando $\ln(1 - Y)$ vs t , con $Y = C_A / C_{A0}$, comprobando que la pendiente de la recta resulta igual a $-1/\tau = -F/V$.

$$\text{Si } k' \neq 0 \Rightarrow K = \frac{1}{1 + \frac{V}{F} \cdot k'} \quad \text{y} \quad \tau = \frac{\frac{V}{F}}{1 + \frac{V}{F} \cdot k'}$$

La relación $k'V/F$ es el número de Damköhler (Da) para una reacción de (pseudo) primer orden.

La respuesta es idéntica a la esperada para el proceso de mezclado, $Y = C_A / C_{A0} = K(1 - \exp(-t/\tau))$, pero con distinta ganancia y velocidad de respuesta.

Los sistemas más reactivos ($>Da$) tienen mayor conversión ($<K$), y responden más rápidamente ($<\tau$) en la puesta en marcha del reactor, alcanzan en menor tiempo el valor de estado estacionario.

En la Figura 1 del Ejemplo 3-4 puede verse el esquema tecnológico del sistema empleado en las experiencias.

La temperatura de operación y el volumen líquido en el reactor se mantienen en valores deseados constantes mediante la adecuada alimentación de caudal mayoritario al reactor proveniente de la línea de agua de salida del intercambiador de tubos y coraza (F_w).

En esta práctica dos grupos distintos de estudiantes trabajan simultáneamente: uno sigue el avance de reacción del TAC, mientras otro es responsable de proveer al reactor de una corriente de agua de caudal y temperatura constantes con un control PI.

A partir del análisis del blanco pudo verificarse que la suposición de TAC ideal es adecuada para el caudal total de operación y la velocidad de agitación utilizada en las experiencias. La comparación de la curva con reacción y el blanco permite calcular la conversión a cada tiempo y el número de Damköhler para la experiencia.

La repetición de la práctica a temperaturas diferentes permite determinar el efecto de Da en la conversión y, dado que V y F son datos (en el primer caso por medición directa del líquido recogido en vaciado del reactor al finalizar la corrida, en el segundo caso se utiliza una placa orificio y un dPT calibrado previamente) las constantes cinéticas pueden ser determinadas y también los parámetros de Arrhenius k y E , que pueden compararse con datos similares disponibles.

Notar que en la Tabla 3-1 no se indica un parámetro de relevante importancia: la temperatura. En base a los resultados obtenidos en esta experiencia y en las de capítulos anteriores se puede estimar la misma.

Tabla 3-1. Parámetros de operación del sistema bajo estudio

$F_w(\text{l/min})$	$C_A^0(\text{mol/l})$	$C_B^0(\text{mol/l})$	$F_A(\text{l/min})$	$F_B(\text{l/min})$	$F(\text{l/min})$	$V(\text{lt})$	$N(\text{rpm})$
8 (lt/min)	0.3 M	0.15 M	1 lt/min	2 lt/min	11 lt/min	37 lt	270 rpm

*Ej. 3-4 Tanque agitado continuo escala piloto***Motivación:**

- La posibilidad de poner en marcha un reactor continuo a escala piloto y estudiar no sólo su comportamiento en estado estacionario, sino también en estado transitorio.
- Realizar prácticas simultáneas con dos grupos de estudiantes (GA y GB) que operan distintas unidades relacionadas entre sí: el reactor TAC piloto, el sistema de control de temperatura en el intercambiador de calor de tubos y coraza, que a su vez es alimentado en forma continua por el sistema de tratamiento de agua.

El grupo GA opera el reactor en condiciones de temperatura y volumen constantes. GB opera el sistema de control de temperatura en el intercambiador de tubos y coraza, para proveer del caudal mayoritario ingresante al reactor de agua (F_w), que debe permanecer constante a una temperatura fija (T_w). El valor de F_w y T_w son requerimientos para GB establecidos por GA. El sistema de control de temperatura se explica con más detalle en el Ej. 6.5 del Capítulo 6.

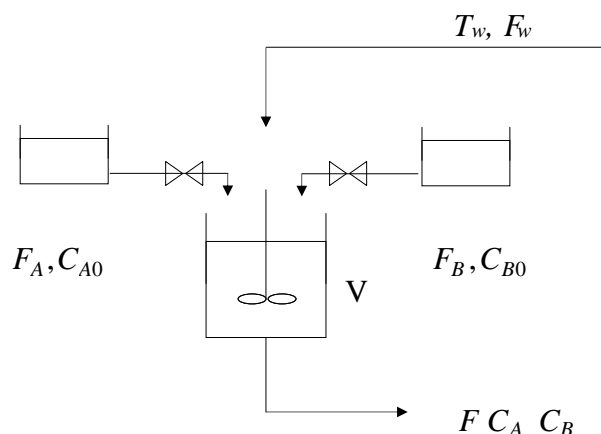


Figura E3-4.1. Esquema tecnológico del TAC escala piloto, y sistema de control de temperatura de ingreso del caudal mayoritario F_w .

Nota:

No se trabaja a diluciones infinitas, para: a) evitar el derroche de agua destilada (implica desperdicio de agua potable y energía); b) evitar que tenga relevancia una reacción en paralelo a la de estudio, que tendría lugar en un sistema abierto: la desaparición de OH^- por neutralización del ácido carbónico que se forma debido a la absorción de CO_2 atmosférico (como se explicó en el Ej. 3-2).

Observar que, aunque está incluida la determinación de parámetros cinéticos, entre los objetivos más importantes de esta práctica no se encuentra la determinación de constantes cinéticas, la que debería hacerse en escala laboratorio por razones obvias (sistema más pequeño, economía de recursos y facilidad de control en la operación).

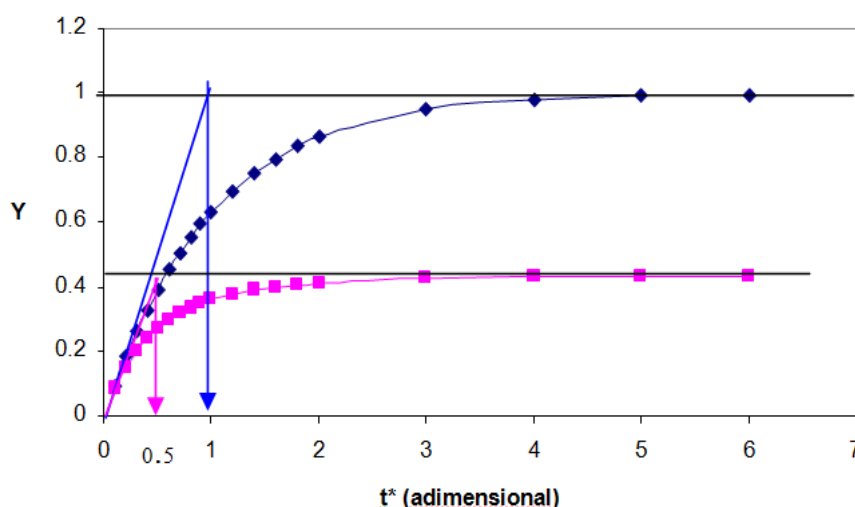
Resultados obtenidos

Figura E3-4.2. Respuesta fraccional de la conductividad $Y = (k - k_w)/(k_\infty - k_w)$, en función del tiempo adimensional $t^* = t/(V/F)$. Blanco sin reacción: curva superior; Respuesta con reacción: curva inferior.

Conocimientos adquiridos

- Experimentar la responsabilidad de tomar decisiones que impliquen cierto compromiso. Es fundamental que antes de repetir la experiencia a otra temperatura el mismo grupo de trabajo determine, según su propio criterio su valor, de manera tal que pueda repetir procedimientos y cálculos sin dificultades, procurando lograr una sensibilidad paramétrica adecuada con el número de Damköhler.

Para eso es necesario hacer suposiciones, buscar datos –por ejemplo, recurrir a valores de la energía de activación para la reacción disponible en bibliografía con el fin de obtener un nuevo valor de temperatura deseada antes de informársela al grupo que tiene a cargo el control de temperatura del intercambiador– y también simular respuestas esperables, para ver si el análisis posterior puede arrojar resultados confiables; en este caso, poder evaluar Da y k a otra temperatura.

El grupo de estudiantes a cargo del reactor puede consultar a los docentes para saber si su razonamiento es el adecuado, pero no puede excusarse por no hacerlo antes de repetir la experiencia. Si este libro desea reflejar la realidad, debemos admitir que es lo que ocurre en ocasiones. Hay una fuerte tendencia a asistir a las prácticas para hacer sin pensar, y es lo más difícil de revertir, sin embargo es importante hacer el mejor intento por cambiarla.

En su actuación profesional, el ingeniero *debe poder anticipar las consecuencias de su elección*. En este caso, si la experiencia debe repetirse por una mala elección de la temperatura, se desaprovechan tiempo, recursos humanos y materiales, y son ciertamente considerables debido a que hay otro grupo trabajando con él y dos equipos de escala piloto e industrial (con el consiguiente costo de reactivos, agua y energía).

- La linealización teórica (Taylor) conduce a predecir una reacción nula si se parte de un estado estacionario en el que el reactor está libre de reactivos, ($Da = 0$), ya que $k' = 2 \cdot k \cdot C_{Ae} = 0$. Sin embargo experimentalmente se observó reacción, es decir que k' es distinto de cero. El valor de k' puede determinarse a partir de la comparación de la respuesta del sistema a la temperatura de reacción con el blanco de reacción.

- El conocimiento adquirido en relación al Control de temperatura se desarrolla en el Capítulo 6.

3.8 Saponificación en reactor por lotes a escala piloto

La **saponificación** es el proceso con que se denomina a las reacciones químicas en las cuales una grasa o un ácido graso reacciona con un álcali, normalmente hidróxido de sodio o de potasio, para obtener entre los productos de reacción un *jabón*, que es una sal de un ácido orgánico graso, es decir de un ácido orgánico de cadena larga. En los casos en los que para la obtención del jabón se utiliza una grasa neutra, éster triglicérico, se obtiene como subproducto el alcohol llamado glicerina.

Saponificación de grasas

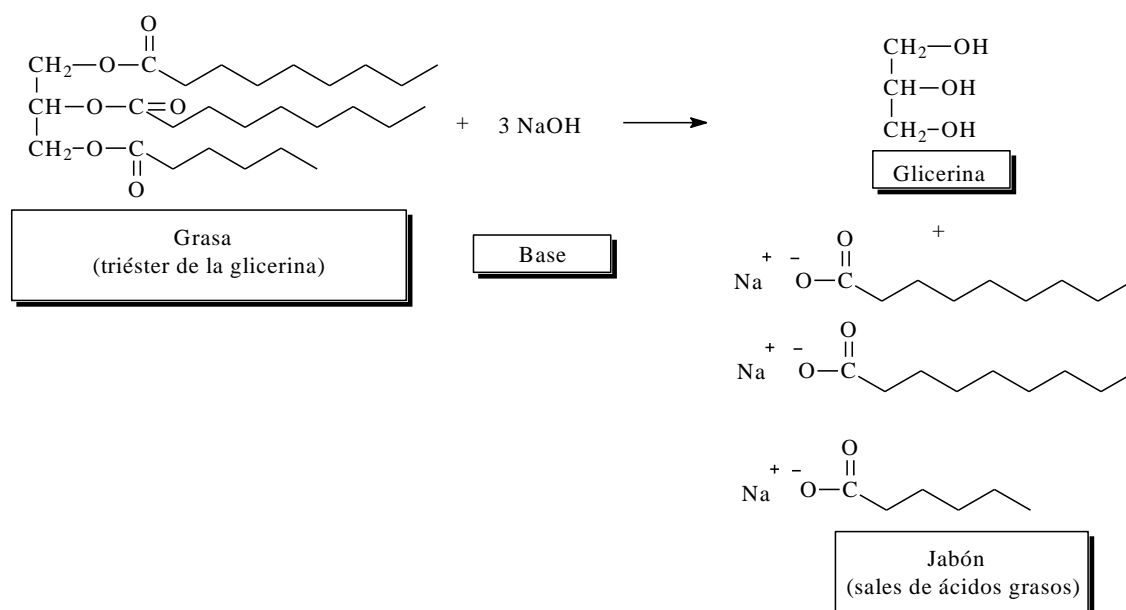


Figura 3.8. Esquema de reacción para la saponificación de grasas

Neutralización de ácido graso

Asimismo, también se puede fabricar jabón mediante la neutralización de los ácidos grasos directamente según se muestra en la siguiente reacción:

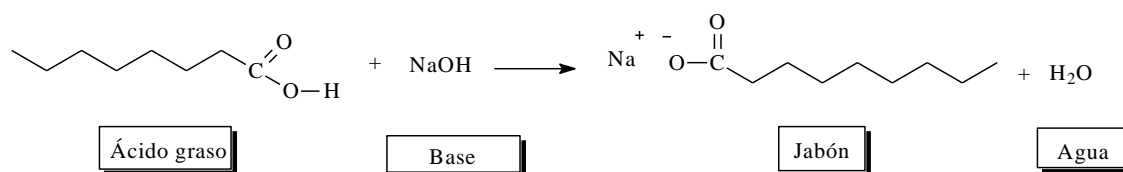


Figura 3.9. Esquema de reacción para la saponificación de ácidos grasos

Seguimiento de la reacción

Se puede seguir la variación del pH durante el avance de la reacción. Si se parte de cantidades estequiométricas de ácidos e hidróxido, se pueden calcular las siguientes relaciones:

Número de saponificación de la mezcla:

$$\begin{aligned}
 N^{\circ}_{\text{Sap Mezcla}} &= \sum_{i=1}^N \text{Fracción}_i \cdot N^{\circ}_{\text{Sap}_i} \\
 N^{\circ}_{\text{Sap Mezcla}} &= \frac{216.085 \text{ mg KOH}}{\text{g mezcla}} \\
 N^{\circ}_{\text{Sap Mezcla}} (\text{NaOH}) &= N^{\circ}_{\text{Sap Mezcla}} \cdot \frac{PM_{\text{NaOH}}}{PM_{\text{KOH}}}
 \end{aligned}$$

Relación estequiométrica:

Teniendo en cuenta que la relación estequiométrica es 1:1, puede calcularse la cantidad de hidróxido de sodio por gramo de mezcla de ácidos grasos que debería utilizarse en una neutralización ideal.

$$\begin{aligned}
 \text{Relación}_{\text{esteq}} &= \left(\sum_{i=1}^N \text{Fracción}_i \cdot \frac{1}{PM_i} \right) \cdot PM_{\text{NaOH}} \cdot 1000 \frac{\text{mg}}{\text{g}} \\
 \text{Relación}_{\text{esteq}} &= \frac{154.082 \text{ mg NaOH}}{\text{g mezcla}}
 \end{aligned}$$

*Ej. 3-5 Fabricación de jabón azufrado para salita asistencial Santa Rita***Motivación: Servicio comunitario**

El uso de jabón azufrado es aconsejado a pacientes que padecen sarnilla, enfermedad que suele presentarse en Mar del Plata. Si bien se adquiere fácilmente en farmacias, su compra es inaccesible en sectores donde la población tiene muy bajos recursos. En respuesta a la inquietud del un profesional egresado y docente de UNMdP vinculado con grupos interdisciplinarios dedicados en la ciudad a tareas comunitarias, se iniciaron estudios en la Planta para mejorar métodos artesanales de fabricación del jabón, proceso que presentaba serios inconvenientes. La experiencia invaluable del Ing. Alberto Mosconi, experto en el proceso por su desempeño profesional en la empresa Materia Oleochemicals y docente de la planta, fue la que permitió la concreción de este proyecto, gracias a la dirección de las actividades del grupo de trabajo.

Tareas realizadas:

Estudio y ensayos de métodos de fabricación a escala piloto para la obtención de jabón sin excesiva alcalinidad y con contenido de azufre adecuado fueron estudiados y ensayados en un reactor a escala piloto. Luego de una etapa de búsqueda de información, tanto en el área técnica del proceso como en la farmacéutica; de mejoras en el reactor - pintado y acondicionado para tales fines- en el sistema de agitación y en el sistema de control de temperatura, y de diferentes ensayos tanto para el control de la reacción como el desmolde, se obtuvo un producto de características acordes a los requerimientos.

La producción total en cada ciclo lectivo fue entregada a la salita asistencial “Santa Rita” cercana a la Facultad de Ingeniería, en forma de panes de tamaño aproximado al del jabón neutro común, con el objetivo de que personal idóneo chequeara sus cualidades y la posibilidad de que, en caso de ser adecuado para uso humano, se distribuyese en forma gratuita.

Las actividades se desarrollaron desde mediados de 2004 y hasta finales de 2006. En el primer cuatrimestre de 2009 se repitió la experiencia, avanzando en detalles constructivos del reactor y el agregado de aditivos.

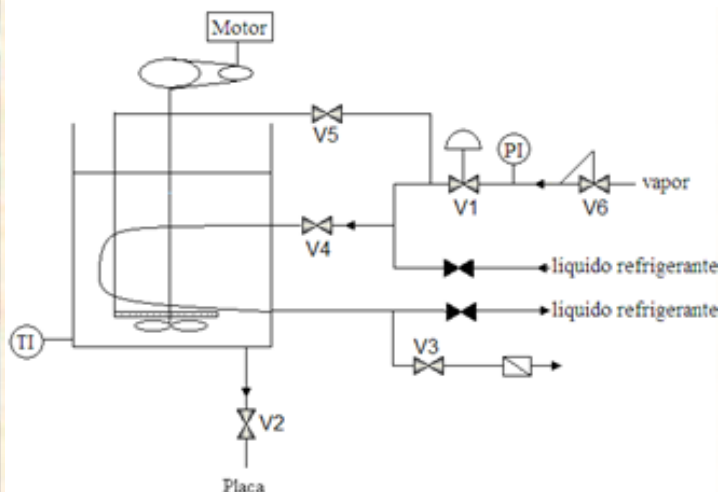


Figura E3-5.1. (a) Reactor homogéneo escala piloto operado por lotes. (b) Diagrama tecnológico del equipo utilizado para la fabricación del jabón azufrado



Figura E3-5.2. (a y b) Producto final obtenido - Pastillas de jabón azufrado fabricado en la PPIQ para la Salita "Santa Rita" (Guanahani 7751, Ciudad de Mar del Plata).

Investigación sobre el producto

Porcentaje de azufre: Mediante consultas a farmacias locales se determinó el contenido mínimo de azufre que debe contener el jabón azufrado que utilizan para el tratamiento de la Sarnilla, que es del 4 al 6 %. Esta información es coincidente con la brindada por responsables de la sala asistencial.

Otros aditivos: Lanolina, hasta 10% para obtener jabones suaves y sobre-engrasados.

pH del producto final: Se buscó un valor neutro, o ligeramente superior.

Tamaño del pan: Por solicitud de responsables de la Salita Asistencial, se adoptó un peso aproximado de 70 gramos por pastilla.

Empaque: Polietileno o celofán (evita resecamiento excesivo).

Materiales

Ácidos grasos: Porcentajes y propiedades en Tabla 3-5; NaOH (20% P/V); Azufre (farmacéutico, molido); Lanolina; Agua destilada; Fenolftaleína.

Tabla 3-5. Porcentajes y propiedades de ácidos grasos

Ácido Graso	Proporción en la mezcla	Fórmula química	Peso Molecular	Nº Saponif.	Punto Fusión	Punto Ebullición
	[% p/p]		[g/mol]		[°C]	[°C]
Palmítico	29	$C_{16}H_{32}O_2$	256.26	218.80	62.9	179
Esteárico	45	$C_{18}H_{36}O_2$	284.47	197.23	69.6	196
Mirístico	26	$C_{14}H_{28}O_2$	228.37	245.69	54.4	161

Equipo: Mejoras realizadas

Materiales: agregado de serpentín (inoxidable) y pintura según SENASA (epoxi).

Agitación y regulación de velocidad: diseño y agregado de sistema de poleas y de paleta inferior (observar Figura en ejemplo E4-1).

Cambio de giro de motor monofásico: para sujetar agitador roscado al eje.

Bandejas de moldeo: realizadas en acero inoxidable en el taller.

Conocimientos adquiridos

- Jerga comercial: no están debidamente definidos los términos empleados para caracterizar el producto. Existen conceptos equivocados en el lenguaje cotidiano general y aún en el comercio farmacéutico. Por ejemplo, el jabón “neutro” es cáustico, mucho más lo son los jabones líquidos y detergentes (pH es cercano o superior a 8).

- Aspectos prácticos sobre el proceso -el azufre no debe agregarse en medio ácido para que no se produzca H_2S (tóxico), ni demasiado básico por que se inhibe el efecto del azufre- y sobre el control de temperatura del reactor -que se encuentran desarrollados en el Capítulo 6.

- Pudo comprobarse que servicio comunitario es uno de los mejores incentivos para las actividades de aprendizaje.

Resumen del Capítulo 3

En este capítulo fueron desarrollados temas generales referidos al diseño y caracterización experimental de reactores homogéneos ideales.

Se presentaron definiciones básicas y un repaso de cinética química y obtención experimental de parámetros para reactores homogéneos, haciendo foco en la analogía entre el reactor tanque agitado con mezcla perfecta discontinuo o por lotes (TAD) y el reactor tubular o de flujo pistón en estado estacionario (TUB).

Se trabajó con reacción de hidrólisis del acetato de etilo en medio básico (ampliamente utilizada en cursos de grado) y su seguimiento por conductimetría, pero haciendo un análisis exhaustivo de la aplicación del método, las variables experimentales involucradas y del análisis de los resultados y errores asociados. La misma reacción se estudió en un tanque agitado continuo, y mediante la inclusión del número adimensional de Damköhler, se analizó no solo para la operación en estado estacionario, sino además en la puesta en marcha.

Por último, se trabajó con la reacción de saponificación en un reactor operado por lotes a escala piloto, para obtener un producto específico con el fin brindar un servicio comunitario.

De esta manera, se logra un entendimiento cabal de las variables involucradas en el diseño de reactores homogéneos ideales (los fundamentos de la cinética química, los balances de masa y el modelo de flujo que caracteriza su funcionamiento), con un enfoque práctico y aplicado.

Nomenclatura del Capítulo 3

a, b	órdenes de reacción
A	factor preexponencial (ec. Arrhenius)
A, B, C, D	reactivos y productos (ec. 3.13)
C	concentración [mol/l]
C_1, C_2	constantes ecuación 3.22
Da	número de Damköhler [adimensional]
E	energía de activación [J/mol]
F	caudal volumétrico [m ³ /s]
F	factor de compensación de temperatura del conductímetro (Ej. 3-1)
G	energía libre de Gibbs [J/mol]
$G(s)$	función de transferencia
G_A, G_B	grupos de estudiantes (experiencia Ej. 3-5).
k	constante de velocidad de reacción
k'	constante de velocidad de reacción inversa
k_c	constante de celda [cm ⁻¹]
K	constante ecuación 3.27 [adimensional]
K_e	constante de equilibrio
PM	peso molecular (Ej. 3-6) [g/mol]
R	constante universal de los gases [J/(mol K)]
r	velocidad de reacción [mol/l.s]
s	parámetro de la transformada de Laplace [s ⁻¹]
T	temperatura [K]
t	tiempo [s]
V	volumen del reactor [m ³]
x	conversión [adimensional]
y	ordenada en gráfico de curva característica $(= (1-x)^{-1})$ [adimensional]
Y	respuesta fraccional [adimensional]

Símbolos griegos

α	orden de reacción
κ	conductividad de la solución [S/cm]
Λ	conductividad equivalente del electrolito [S l/cm eq]
λ	conductividad equivalente iónica [S l/cm eq]

τ constante de tiempo [s]

Subíndices

o inicial

∞ final

w agua

e estado estacionario

REACTORES REALES

En este Capítulo se describen experiencias para el estudio de modelos de mezcla o de flujo. Estos son de suma importancia porque, como ya vimos en el Capítulo 3, son necesarios para el planteo de los balances de masa, que sumados a la ecuación cinética permite determinar la conversión alcanzada en el reactor.

Se denominan reactores reales a aquellos que presentan apartamientos del comportamiento ideal (mezcla perfecta y flujo pistón). Ejemplos de estos apartamientos son la presencia de volumen muerto en un TAC; mezclado axial en reactores TUB; cortocircuitos o canalizaciones, etc.

Las prácticas de laboratorio que se muestran en esta sección son las que permitieron afirmar conocimientos teóricos adquiridos en cursos previos, pero además y fundamentalmente, evaluar dificultades técnicas relacionadas con los siguientes temas:

- generación de la perturbación
- selección del lugar físico de la corriente de ingreso
- detección y registro del trazador
- procesamiento de los datos

4.1 Definiciones básicas

Cuando los elementos de fluido siguen distintos caminos a través de un reactor, tardan diferentes tiempos en aparecer en el efluente del mismo, es decir que varían sus tiempos de permanencia en el reactor. En sistemas de mezcla ideal, los tiempos de residencia están perfectamente definidos únicamente por la relación entre el volumen del reactor y su caudal volumétrico. En los reactores reales, en cambio, son necesarios otros datos adicionales. El grado de mezcla puede ser diferente en cada posición del reactor, y físicamente no puede ser determinado o medido con exactitud. Si colocamos sondas para medir la velocidad del fluido y queremos detalles en numerosas posiciones diferentes dentro del reactor, esto alteraría el patrón de flujo. Por lo tanto, los tipos de mezcla o flujo son estudiados conociendo la evolución de la concentración de un trazador, que no sufre reacción alguna, *en el efluente* del reactor ante cambios en la concentración de entrada. Esto permite determinar experimentalmente la distribución de tiempos de residencia (DTR), $J'(t)$ (a veces denominada curva $E'(\Theta)$); y la función acumulativa de tiempos de residencia $J(t)$ (a veces denominada curva F o $E(\Theta)$). De esta manera, es posible obtener un modelo del reactor real, con el cual se puede caracterizar su funcionamiento, lo que a su vez nos permite, por ejemplo, calcular la conversión.

Distribución de tiempos de residencia

Se denomina *distribución de tiempos de residencia* $J'(t)$ a la fracción volumétrica de elementos de fluido en la corriente de salida del reactor con un tiempo de residencia comprendido entre t y $t+dt$.

A su vez, se denomina *distribución acumulativa de tiempos de residencia* $J(t)$ a la fracción en volumen de fluido a la salida del reactor que ha permanecido un tiempo menor que t en el mismo. La relación matemática entre ambas es

$$J(t) = \int J'(t) dt \quad (4.1 a)$$

$$J'(t) = dJ(t)/dt \quad (4.1 b)$$

Los gráficos de $J(t)$ y $J'(t)$ se representan en general en función del tiempo adimensional $\tau = t/t_m$, donde t_m es el *tiempo de residencia medio*.

Determinación experimental de $J(t)$ y $J'(t)$

La técnica experimental de *estímulo-respuesta* permite determinar la DTR, y consiste en seguir la señal de respuesta $C(t)$ en la concentración de un trazador a la salida del reactor, ante una perturbación en la concentración en la corriente de ingreso $C_0(t)$ (manteniendo el volumen, el caudal y la temperatura constantes, y la ausencia de reacción química para el trazador elegido).

$J'(t)$ usualmente se obtiene a partir de la respuesta a un impulso (idealmente una *delta de Dirac*, δ) en la corriente de entrada C_0 , que se registra a la salida del reactor como $C_\delta(t)$.

$J(t)$ usualmente se obtiene a partir de la respuesta a un escalón en C_0 , y también a partir de la integración de la respuesta a un impulso, como se ve en el ejemplo E4-1.

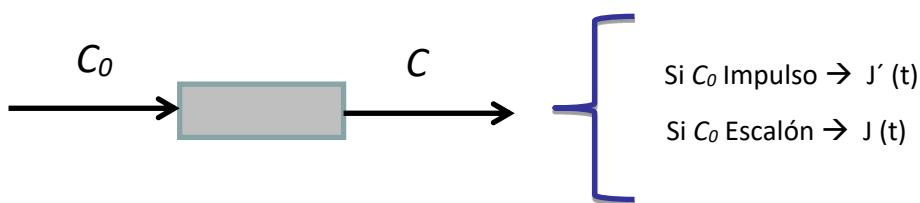


Figura 4.1. Relación entre impulso / escalón y funciones distribución

Es importante mencionar que hay más de una técnica experimental para determinar $J(t)$ y $J'(t)$; como utilizar un análisis de respuesta en frecuencia u otro tipo de señales de entrada, como señales sinusoidales, rampas, etc. En estos casos el análisis matemático es diferente. Se utilizan más comúnmente las perturbaciones impulso y escalón por su simplicidad (tanto para generarlas de manera práctica, como por el sencillo tratamiento matemático de sus expresiones).

Interpretación intuitiva de la DTR y su relación con δ

Por definición, la función perturbación impulso de valor A_p es el límite del pulso para $\Delta t \rightarrow 0$.



Figura 4.2. Pulso de valor A_p

La respuesta $C_\delta(t)$ a la perturbación impulso en la concentración de ingreso ($C_o(t) = \delta$) a un reactor continuo de flujo constante F es proporcional a $J'(t)$.

$$J'(t) = C_\delta(t) / A_p \quad (4.2)$$

La proporcionalidad entre $J'(t)$ y $C_\delta(t)$ se debe a que cualquier elemento de fluido con trazador que sale a un tiempo cualquiera t ingresó a $t=0$, por lo que todo lo que está saliendo en ese instante permaneció un tiempo t en el reactor.

Relación entre el valor del impulso, la cantidad de trazador y el caudal

Del balance de masa, la cantidad de trazador agregada es:

$$N_0 = F \Delta C_o \Delta t \quad (4.3)$$

Teniendo en cuenta la definición del impulso de valor A_p (Figura 4.2),

$$A_p = N_0 / F \quad (4.4)$$

Verificación de ausencia de reacción

La Figura 4.3 muestra esquemáticamente cómo ingresa una perturbación impulso a un reactor de volumen constante V , y la respuesta en la concentración del efluente en función del tiempo. El área bajo dicha curva, A_∞ , se relaciona con el valor del impulso.

A partir de un balance de masa, en caso de que no ocurra reacción,

$$N_0 = \int_0^\infty F C dt \quad (4.5)$$

Es decir que, teniendo en cuenta que F es constante,

$$A_\infty = \int_0^\infty C dt = N_0 / F = A_p \quad (4.6)$$

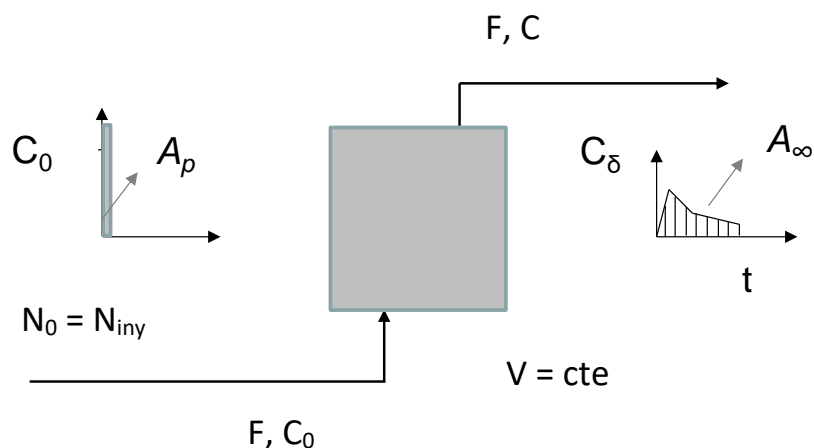


Figura 4.3. Curva de respuesta a perturbación impulso de un reactor

Interpretación intuitiva de $J(t)$ y su relación con la perturbación escalón

Por definición la función perturbación escalón de valor C_0 es:

$$C_o = \begin{cases} 0; & t < 0 \\ C_0; & t \geq 0 \end{cases}$$

Figura 4.4. Escalón de valor C_0

La respuesta fraccional $(C(t)/C_0)$ a una perturbación escalón en la concentración de ingreso a un reactor continuo de flujo constante F es igual a $J(t)$.

$$J(t) = C(t)/C_0 \quad (4.7 - a)$$

$$J(t) = C/C_0 = FC/FC_0 = (\text{mol}/t)_{\text{salida}}/(\text{mol}/t)_{\text{ingreso}} \quad (4.7 - b)$$

Esta relación entre las variables se debe a que todo lo que sale a un instante cualquiera t permaneció en el reactor un tiempo igual o menor a t , dado que a $t < 0$ no hay ingreso de trazador.

Relación entre el área sobre la curva de respuesta a una perturbación escalón, el volumen efectivo y el caudal

La Figura 4.5 muestra esquemáticamente como ingresa una perturbación escalón a un reactor de volumen constante V , y la respuesta en la concentración del efluente en función del tiempo. En este caso, V es el volumen real del reactor, V_{ef} es el volumen efectivo, y V_d es un volumen muerto.

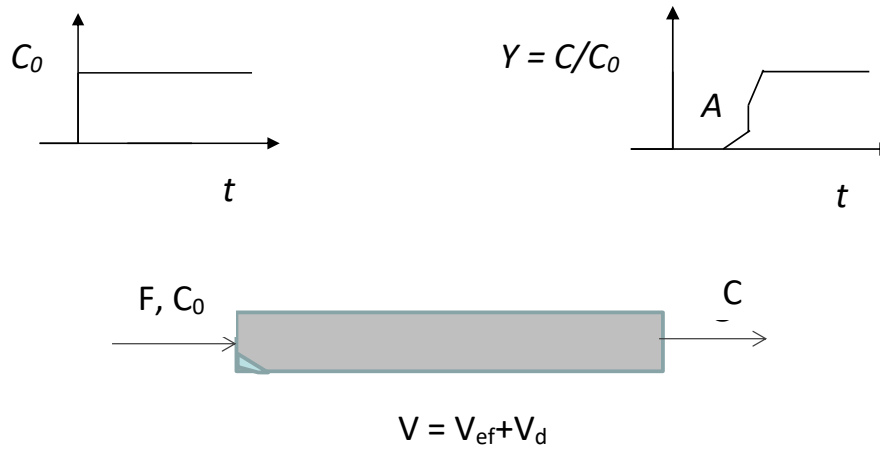


Figura 4.5. Escalón de valor C_0 y respuesta temporal para un reactor de volumen V (V es el volumen real; V_{ef} es el volumen efectivo, y V_d es un volumen muerto)

Sea t_∞ un tiempo tal que la concentración de salida permanece invariante en el tiempo y es igual al valor de entrada C_0 ; puede plantearse un balance de masa, en caso de que no ocurra reacción química, si no hay volumen muerto

$$FC_0 t_\infty - \int_0^{t_\infty} FC dt = VC_0 \quad (4.8)$$

$$t_\infty - \int_0^{t_\infty} \frac{C}{C_0} dt = \frac{V}{F} \quad (4.9)$$

$$A = \frac{V}{F} \quad (4.10)$$

En caso que haya volumen muerto el volumen V debe reemplazarse por el efectivo V_{ef} .

Determinación de $J(t)$ a partir de un impulso

Si $C(t)$ es la respuesta a un impulso, igualmente puede construirse la curva de frecuencia acumulada y obtener $J(t)$. Por la definición de $J'(t)$, si el caudal volumétrico es constante

$$J'(t) = \frac{F \cdot C_\delta(t)}{\int_0^\infty F \cdot C_\delta(t) \cdot dt} \quad (4.11)$$

$$J'(t) = \frac{dJ(t)}{dt} = \frac{C_\delta(t)}{A_p} = \frac{C_\delta(t)}{N_0 / F} = \frac{C_\delta(t)}{A_\infty} \quad (4.12)$$

$$J(t) = \frac{\int_0^t C_\delta(t) dt}{\int_0^\infty C_\delta(t) \cdot dt} \quad (4.13)$$

Lo que se puede ver gráficamente en la Figura 4.6. Notar que el denominador de (4.13) es A_∞

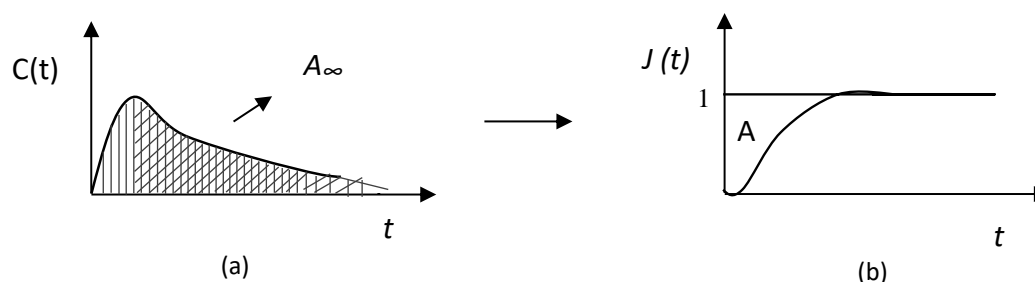


Figura 4.6. (a) Concentración de salida (respuesta) a una perturbación impulso;
(b): Curva de frecuencia acumulada de la DTR

Tiempo medio de residencia - Determinación a partir de J' o J en un reactor sin volumen muerto

Dado que el valor medio de una variable v_m es

$$v_m = \int_0^\infty J'(t) v(t) dt \quad (4.14)$$

El tiempo de residencia medio t_m es

$$t_m = \int_0^\infty J'(t) t dt \quad (4.15)$$

$$t_m = \int_0^\infty J'(t) t dt = \int_0^1 t dJ(t) = \int_0^\infty (1 - J(t)) dt = A \rightarrow t_m = \frac{V}{F} \quad (4.16)$$

Otras propiedades de las DTRs: Varianza

Se define como varianza a

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - t_m)^2 J'(t) dt = \int_0^\infty t^2 J'(t) dt - t_m^2 = \int_0^1 t^2 dJ(t) - t_m^2 \quad (4.17)$$

El tiempo medio de residencia y la varianza son los dos parámetros de más frecuente uso en análisis de DRT.

4.2 Distribución de tiempos de residencia en reactores homogéneos

DTR de reactores ideales

TUB o TA por lotes: en este caso, todos los elementos de volumen que ingresan tienen el mismo tiempo de residencia, igual a V/F . Esto ocurre en un reactor tubular en el que hay un perfil plano de velocidad, y ningún tipo de mezcla en dirección axial; o en un reactor con mezcla perfecta por lotes: el tiempo de residencia coincide con el tiempo transcurrido desde que se inyectan los reactivos. Puede comprenderse fácilmente que si nos movemos a lo largo del reactor tubular a la misma velocidad de la mezcla reaccionante, la conversión de salida sería aquella correspondiente a la respuesta del reactor una vez alcanzado el estado estacionario, igual a V/F .

TAC: la concentración en todo el volumen del reactor es la misma y es igual a la de salida. Tal como fue demostrado en el Capítulo 2, si a un reactor de mezcla perfecta se lo perturba con un impulso en N_0/F en la corriente de entrada, $C_\delta(t) = C(t=0) \exp \{-t/(V/F)\}$, con $C(t=0) = N_0/V$. Por lo tanto, la función distribución de tiempo de residencia es $J'(t) = C_\delta(t) \cdot F/N_0 = (F/V) \exp \{-t/(V/F)\}$. Esto indica que la probabilidad de que un elemento que ingresa abandone inmediatamente el reactor es máxima, mientras que la probabilidad de que permanezca eternamente es nula.

DTR en reactores no ideales

Modelos de un parámetro de ajuste

Suele excluirse en la cuenta del número de parámetros a determinar en los modelos a t_m , porque es en todos los casos, como se demostró, igual a la relación V/F . Así, por modelos de un solo parámetro suelen citarse los de **dispersión** (en los que se establece una analogía entre la mezcla en flujo real y la mezcla en los procesos difusionales); o los de **n-TACs en serie**, (conjunto de tanques de mezcla ideal), cuyos parámetros a determinar son el Número de Peclet (Pe) y Nº de tanques (n), respectivamente. Por ejemplo, si se emplea una perturbación escalón la respuesta teórica esperada en función del tiempo adimensional, $t_a = t/t_m$, es, según el modelo:

Modelo de dispersión axial

Para sistema cerrado o abierto con Pe altos

$$(Pe \geq 10); 2n = Pe$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{Pe}{4}} \right) - \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{Pe}{4}} - t_a \sqrt{\frac{Pe}{4}} \right) \right] \quad (4.18)$$

$$Pe = \frac{uL}{D_L} = \text{Modulo Dispersión}^{-1} \quad (4.19)$$

Donde u es la velocidad superficial o intersticial, L es la longitud del reactor, y D_L es la dispersión axial.

Modelo de n TACs en serie

$$\frac{C}{C_0} = 1 - e^{-nt_a} \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{(i-1)!} (nt_a)^{i-1} \right] \quad (4.20)$$

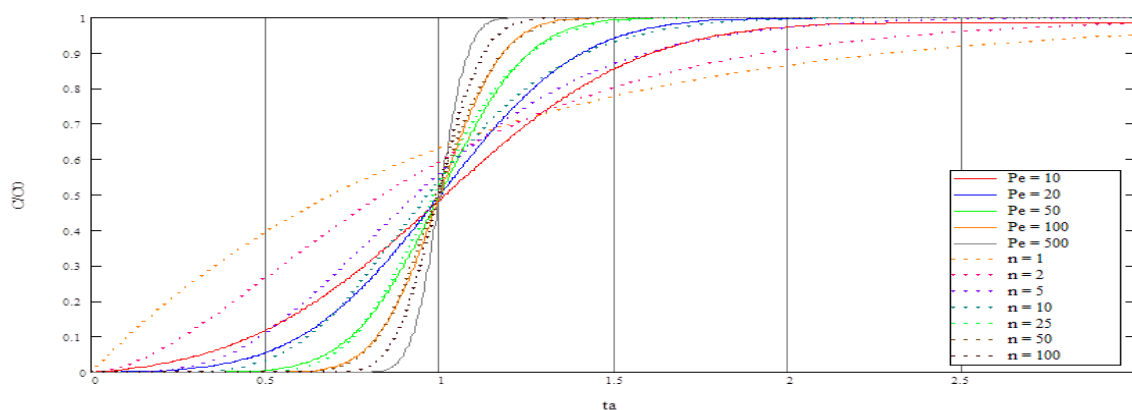


Figura 4.7. Respuesta para n TACs en serie y modelo de dispersión axial para sistemas cerrados con Pe alto

A partir de $J'(t)$ o $J(t)$ se puede evaluar t_m , y, a partir del mejor ajuste a la curva experimental J' (ó J) con las curvas teóricas correspondientes a un modelo determinado, se pueden evaluar experimentalmente los parámetros del mismo.

Otros modelos

Aunque puede combinarse un número ilimitado de modelos, y cuanto más complejo sea tanto mejor será el ajuste final obtenido, es deseable no emplear modelos con más de dos parámetros. Debe tenerse en cuenta el significado físico concreto, para evitar la sobre parametrización o la correlación de parámetros. Este tema se discute en profundidad en el Capítulo 5.

Ej. 4-1 Determinación experimental de la distribución de tiempos de residencia (DTR) en reactor homogéneo TAC escala piloto



Figura E4-1.1. Tanque agitado continuo a escala piloto

Motivación: Evaluar el tipo de mezcla del reactor empleado en el Capítulo 3.

Equipo Experimental

Reactor TAC piloto con sistema de agitación (motor + sistema poleas)
 Conductímetro con salida analógica
 Registrador / adquisidor de datos; PC; software
 Recipiente con 500ml de solución (agua de red con 100 gr. de ClNa disuelto)
 Caudalímetros agua 500 LPH (entrada y salida)
 Tacómetro – Termómetro – Cronómetro

Procedimiento

Se determina la DTR del reactor de acuerdo a la respuesta ante una perturbación cercana a un impulso, arrojando 500ml de solución preparada con agua de red y 100 g de ClNa disuelto.

Además del análisis usual para determinar el tiempo medio de residencia y verificar la mezcla perfecta mediante métodos tradicionales se solicita:

- Repetir la experiencia con diferentes velocidades de agitación (RPM) y sin deflectores, agregando la solución salina en el vórtice.
- Eliminar (asumir que tienen error o se perdieron) los valores de $k^* < 10\% k_0^*$. Utilizar el método "C" indicado en el Capítulo 2 para sistemas cuya respuesta transitoria decrece exponencialmente: graficar $\ln k^*$ vs tiempo y, empleando sólo los puntos alineados, calcular el volumen efectivo y comparar resultados con los obtenidos con la totalidad de los puntos experimentales.

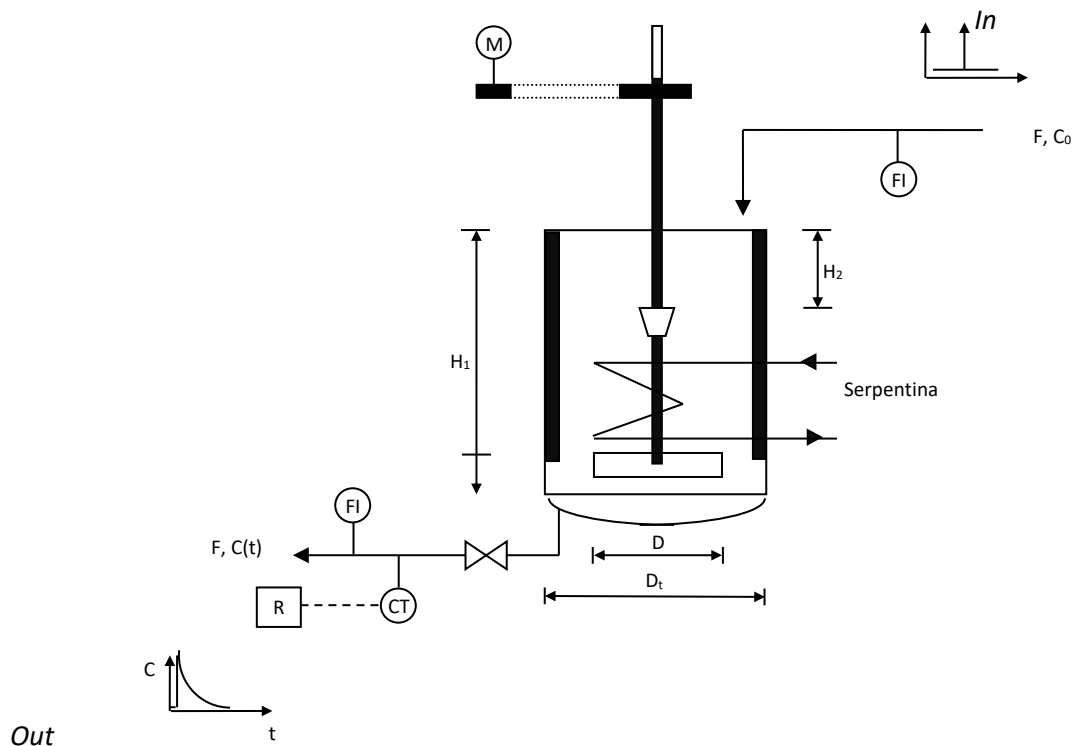


Figura E4-1.2. Esquema tecnológico del equipo experimental

$H_1=0.36\text{m}$; $H_2=0.20\text{m}$; $D_t=0.35\text{m}$; $D=0.32\text{m}$

Resultados obtenidos

Si la respuesta del reactor es seguida con medición de conductividad, y ésta está vinculada linealmente con la concentración de la sal agregada,

$$C(t) \propto (k(t) - k_w) \quad \rightarrow \quad C^*(t) = C k^*(t) \quad \rightarrow \quad Y = C^*(t)/C^*(0) = k^*(t)/k^*(0),$$

Donde C es una constante de proporcionalidad y k_w es la conductividad antes del ingreso de sal.

La Figura E4-1.3 muestra la respuesta fraccional Y obtenida. El registro de datos se inició antes de la inyección de sal y los puntos finales fueron afectados por el cambio de escala.

Sin embargo, estos inconvenientes no impiden el análisis si se observan los datos en una curva semilogarítmica. El muy buen ajuste a una recta en la Figura E4-1.4 (coeficiente de regresión cercano a la unidad), un valor inicial casi nulo para el tiempo de inyección ($Y=1$ implica $C(t_{iny}=0) = N_0/V$) y un tiempo de mezcla determinado a partir de la pendiente, que es concordante con la relación $V/F - V_{ef}/F = (0.002)^{-1} = 500$ s; $V/F = 8,53$ min = 511,6 s- permiten confirmar la mezcla ideal.

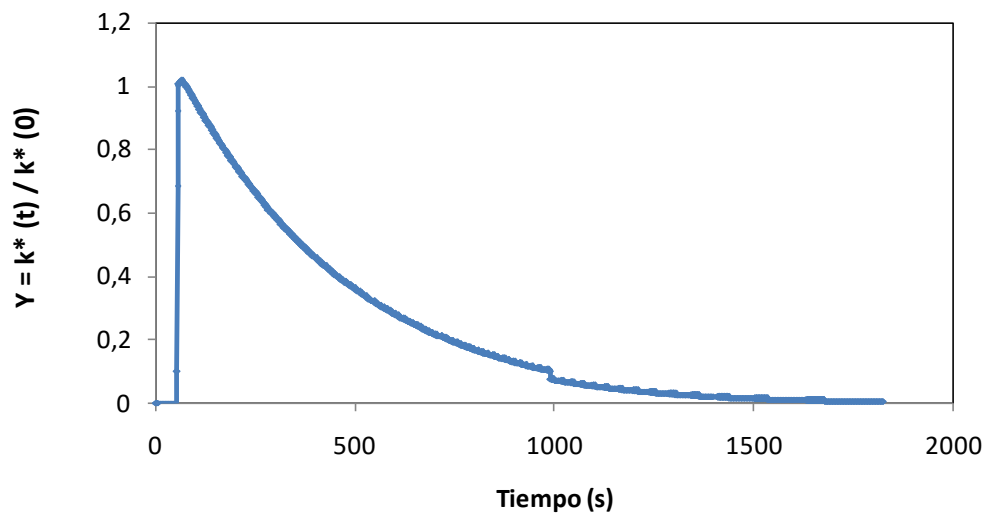


Figura E4-1.3. Respuesta a inyección de trazador de reactor homogéneo escala piloto. Notar incertidumbre de tiempo de inicio y puntos finales afectados por cambio de escala

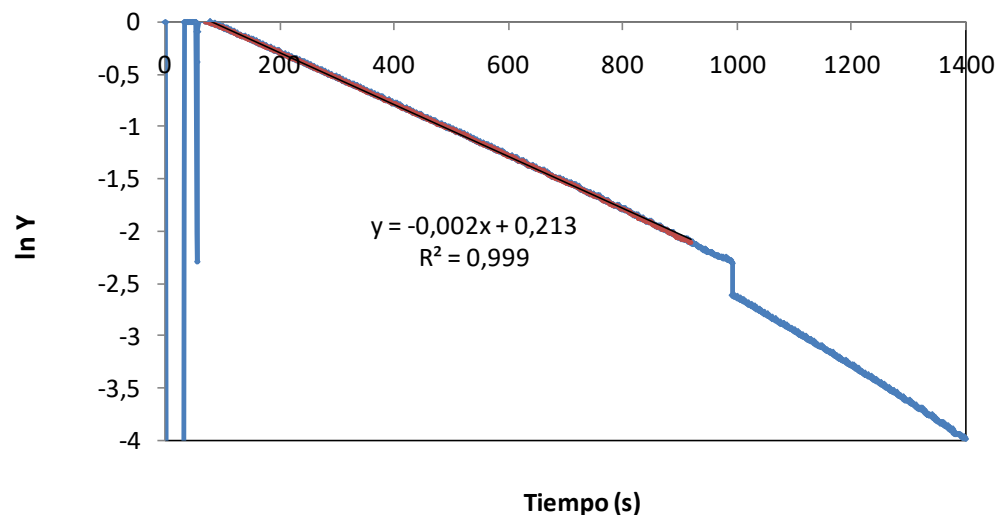


Figura E4-1.4. $\ln k^*$ vs t ; selección de puntos adecuados

Conocimientos adquiridos

El esquema del equipo empleado en el Ej. 4-1, correspondiente a los diagramas tecnológicos de los libros de grado (ingreso por la parte superior y salida por la inferior, reactor abierto) presenta severas dificultades prácticas; mantener el nivel para asegurar un volumen adecuado y fijo es difícil. Para evitar estos inconvenientes es fundamental que el ingreso de reactivos se haga en la zona inferior y la salida por la superior, con una salida adicional para rebalse y purga de aire en la tapa del reactor. (Ver mejoras a tener en cuenta y Ej. 4.3 con el TAC catalítico más adelante en esta sección). Esto facilita el control de nivel (en el caso de un reactor tubular asegura su total inundación, evitando zonas con aire atrapado) y el ingreso de los reactivos al reactor mezclados.

- El nivel cambia con la velocidad de agitación (N) para un caudal fijo.
- La respuesta es diferente si la perturbación se hace en la superficie del vórtice central, u otro lugar, (por ejemplo cerca de las paredes y las placas deflectoras), aun cuando el volumen muerto sea un porcentaje ínfimo del volumen del reactor.
- El uso de placas deflectoras permite disminuir el vórtice pero provoca el salpicado de líquido fuera del tanque.
- Con respecto al análisis de datos, las ventajas del método alternativo "C" (Capítulo 2) respecto a los usuales son evidentes. La incertidumbre de valores iniciales y finales no afecta determinación del V_{ef}/F evaluado de la pendiente. Debe tenerse en cuenta que este modelo es válido únicamente cuando se puede verificar la mezcla perfecta, es decir, el gráfico semilogarítmico es el esperado para un reactor tanque agitado ideal.

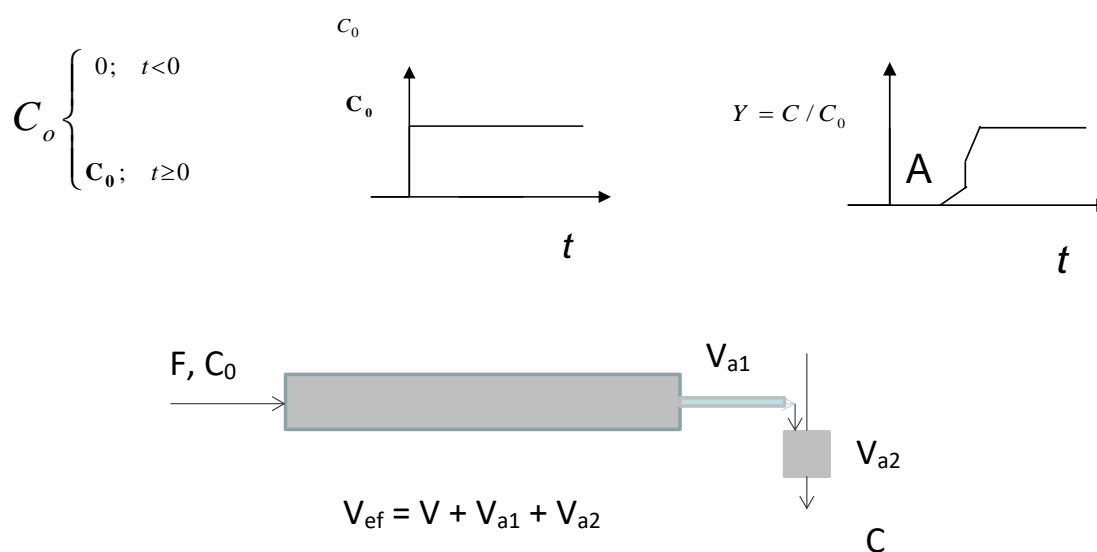
Efecto de volúmenes adicionales

Figura 4.8. Escalón de valor C_0 y respuesta temporal para un reactor de volumen V

Balance de masa

$$FC_0 t_M - \int_0^{\infty} FC dt = (V + V_{a1} + V_{a2}) C_0 \quad (4.21)$$

$$A = (V + V_{a1} + V_{a2}) / F \quad (4.22)$$

Si bien la definición de DTR implica que el registro de la señal de trazador se efectúe estrictamente a la salida del reactor bajo estudio, muchas veces puede ocurrir que el sistema presente volúmenes adicionales que no puedan separarse del volumen del reactor propiamente dicho; en este caso se dice que se efectúa un *Test o Prueba de Flujo*, en lugar de un ensayo de Distribución de Tiempos de Residencia del reactor. Como se desprende del balance de masa, se determina un volumen total que equivale a la sumatoria de los volúmenes involucrados (entre el reactor y sus adicionales), cuya asignación debe tenerse en cuenta de la manera más cercana a la realidad posible, para obtener resultados significativos. El volumen total calculado ha de coincidir con el volumen disponible para efectuar la reacción química, y sería importante diferenciar el tipo de mezcla en el TUB y la de los volúmenes adicionales con respecto a su tipo de flujo (pistón o mezcla perfecta) para poder evaluar su incidencia en el análisis de la señal de salida y luego en el modelo para evaluar la conversión.

Ej. 4.2 Prueba de flujo TUB CE100 GUNT

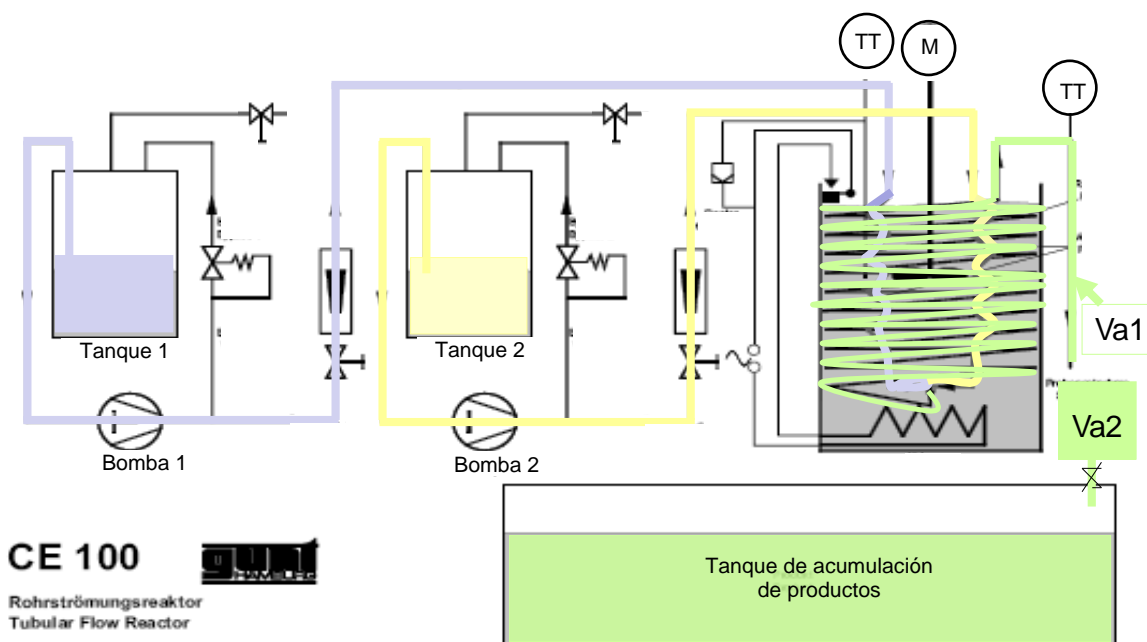


Figura E4-2.1. Esquema correspondiente a DTR del reactor TUB
La capacidad total incluye volúmenes adicionales

Motivación: Determinar experimentalmente el volumen efectivo y el modelo de flujo en el reactor tubular.

Equipo experimental y procedimiento

El equipo y su funcionamiento son los descritos en la sección 3.5 del Capítulo 3. En este caso, se efectúa un test de flujo y no puede determinarse la DTR del TUB ya que el sensor de conductividad se coloca a la salida del sistema, que está compuesto por el reactor propiamente dicho (V_{TUB}), un tramo de cañería adicional (V_{a1}) y el volumen del recipiente de muestreo (V_{a2}). Se registra la respuesta a la salida del reactor para un salto escalón en la conductividad de la corriente de entrada – empleando NaOH y agua pura, variando la proporción de cada uno sin variar el caudal total.

Resultados obtenidos

La Figura E4-2.2 muestra la respuesta obtenida para un caudal de 555 ml/min. El área sobre la curva resulta $A = 1.0167$ min (61 seg). La respuesta corresponde al TUB y los volúmenes adicionales en conjunto, no es posible discriminar los elementos en forma individual.

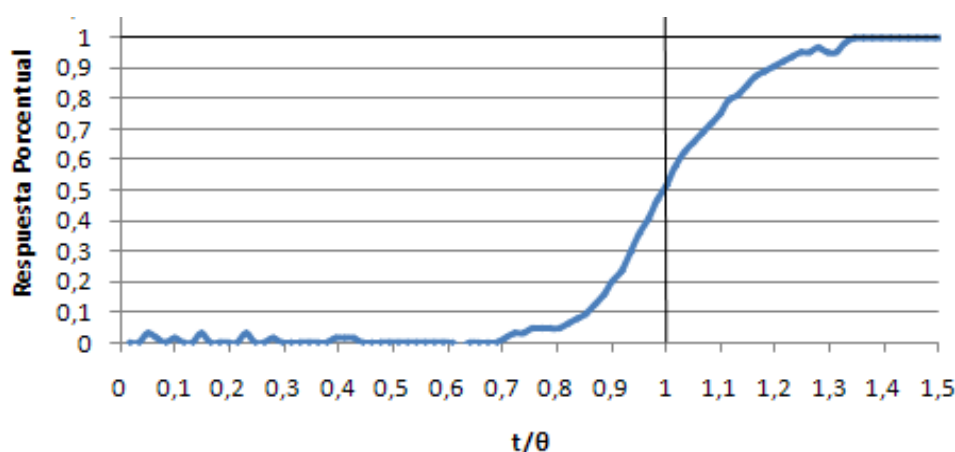


Figura E4-2.2. Respuesta a la prueba de flujo reactor tubular

El volumen total efectivo es, $F \cdot A = 555 \text{ ml/min} \cdot 1.017 \text{ min} = 564 \text{ ml} = (V_{TUB} + V_{a1} + V_{a2})_{\text{efectivo}}$

El volumen total teórico puede calcularse a partir de la suma $(V_{TUB} + V_{a1} + V_{a2})_{\text{teórico}} = 537 \text{ ml}$, con

$V_{a1} = 26 \text{ ml}$ (tramo de cañería adicional; volumen calculado)

$V_{a2} = 36 \text{ ml}$ (volumen del recipiente de muestreo; medido)

$V_{TUB} \text{ teórico} = 475 \text{ ml}$ (informado por el fabricante, calculado en función de la geometría)

La diferencia entre el valor obtenido mediante el test del flujo y el calculado a partir de la geometría es 4.7%, razonable para una práctica de laboratorio. No hay evidencia de volumen muerto.

Se realiza el ajuste a los modelos de un parámetro antes mencionados, modelo de dispersión axial y de n -TACS en serie, para los que los valores obtenidos demuestran que el sistema bajo estudio,

compuesto por un reactor tubular con volúmenes adicionales, puede representarse con los parámetros de ajuste $P_e \approx 200$; $n \approx 100$. Experiencias con caudales menores arrojan resultados similares, $P_e > 100$; $n > 50$.

Debe tenerse en cuenta que más de un modelo puede representar un buen ajuste a esta misma respuesta, por lo que no es posible saber cuál es el correcto sin hacer experiencias y mediciones adicionales. Por ejemplo, podría atribuirse el apartamiento de la respuesta de un sistema con una demora pura a los volúmenes adicionales, y asumir que el TUB por el contrario tiene flujo pistón. La situación inversa, con flujo pistón en los volúmenes adicionales y dispersión en el TUB es, aunque presumiblemente menos probable, también posible.

Conocimientos adquiridos

Los conocimientos están principalmente relacionados con el efecto del sistema de medición en los ensayos experimentales y las limitaciones de las técnicas de determinación de DTR.

Los volúmenes adicionales en un sistema modifican el tiempo medio A y la DTR del sistema de estudio. Notar que cuando el reactor esté operando bajo condiciones de reacción, si la temperatura en los volúmenes adicionales es prácticamente igual a la del reactor, debe considerarse que el volumen de reacción es el total, y debe modelarse de acuerdo a los resultados del ensayo para la DTR.

Más de un modelo puede representar satisfactoriamente una misma respuesta, y no es posible saber cuál es el correcto sin hacer mediciones y experiencias adicionales.

4.3 Distribución de tiempos de residencia en reactores heterogéneos

La distribución de tiempos de residencia en reactores heterogéneos es un tema poco desarrollado en los libros de grado. En general, la información en bibliografía sugiere que los métodos y el análisis para reactores homogéneos son aplicables a la DTR de reactores heterogéneos simplemente considerando que el volumen efectivo V es el volumen libre de fase fluida.

Es importante observar que el catalizador debe estar presente en el reactor, porque se ha encontrado que la presencia del sólido con sus características particulares, como geometría y rugosidad superficial influye en el patrón de flujo. Sin embargo, asimismo debe tenerse en cuenta que el ensayo debe hacerse de manera tal de asegurar la *ausencia de reacción química*, lo que debe verificarse mediante los balances de masa.

Como veremos en los ejemplos a continuación, en algunos casos el análisis es más complejo que simplemente reemplazar en los modelos de mezcla al volumen efectivo como la diferencia entre el volumen del reactor y el ocupado por las partículas.

Los ensayos de DTR son imprescindibles para el correcto modelado de los reactores heterogéneos del Capítulo 5.

Reactores Continuos Tanques Agitados Catalíticos

Conocidos como CCSTR por siglas en inglés (*Catalytic Continuous Stirred Tank Reactor*). Fueron diseñados para estudios cinéticos para evaluar catalizadores, y como herramienta fundamental para el cambio de escala. En general son utilizados a escala laboratorio. En la Planta se construyeron a escala piloto para hacer más fácil el trabajo manual y la modificación de los elementos internos utilizados para agitación y soporte. Se mostrarán a continuación dos de los construidos y empleados en la planta:

- *Reactor tipo Robinson-Mahoney (R-M)*, diseñado para estudios de reacciones fluido-sólido de dos y tres fases.
- *Reactor tipo Carberry*, o SCBR por sus siglas en inglés (*Spinning Catalytic Basket Reactor*) puede utilizarse en sistemas fluido-sólido, e inclusive gas o vapor/líquido y gas-líquido- sólido.

Ej. 4-3 DTR reactor TAC catalítico heterogéneo tipo Robinson – Mahoney

Motivación:

- **Construcción de un reactor heterogéneo a escala piloto, inexistente hasta el inicio de los trabajos especiales en la planta. La escala permite modificar el diseño y el arreglo interno.**
- **El trabajo de sucesivos grupos de alumnos a lo largo de varios cuatrimestres hizo que se fuera avanzando en su conocimiento, mejoras continuas en su utilización, toma y análisis de datos.**
- **La caracterización del tipo de mezcla es útil para el análisis de reacciones en el Capítulo 5.**

Descripción del reactor

Este tipo de diseño de reactor heterogéneo se caracteriza por hacer circular los reactivos disueltos en el líquido a través de un lecho de catalizador estacionario, en forma de canasta anular fija, rellena con el sólido. En este caso en particular, el impulsor es una turbina de tres palas. La Figura E4-3.1 muestra los detalles constructivos.

Lista de Materiales

Reactor heterogéneo R-M
 Motor trifásico 0.5 HP con sistema de poleas
 Resina Kastel C 301 M (en forma CaR_2)
 Agua de red.
 Cloruro de calcio sólido anhidro (CaCl_2 PA).
 Tacómetro.
 Caudalímetro 2-20 l/h.
 Cronómetro.
 Probeta de 1000 ml.
 Jeringa de 35 ml.
 Recipiente para recolección de muestras.
 Conductímetro con compensación de temperatura (Jenco)

Tabla E4-3: Datos experimentales

V_r (ml):	80
V_L (ml):	7650
N (rpm):	500
F (l/h):	18
C_{in} (M):	2.7
V_{in} (ml):	35
t_{in} (s):	120
$T(^{\circ}\text{C})$:	15
$\Delta T(^{\circ}\text{C})$:	10

Procedimiento

El agua de red ingresa por la parte inferior y la inyección de CaCl_2 se hace de acuerdo al esquema en la Figura E4-3.2. La adquisición de datos se hizo en forma discontinua con toma de muestras a la salida del reactor (25 ml cada 20 segundos). Previamente se realizaron curvas de calibración conductividad vs concentración para el sistema en cuestión. El tacómetro indicó una velocidad de 500 rpm, es coherente con velocidad de agitación estimada según la velocidad nominal del motor -1400 rpm- y una reducción del sistema de poleas 1:3. La Tabla E4-3 indica datos correspondientes al ensayo.

Resultados Obtenidos

En la Figura E4-3.2 puede verse la curva de concentración vs tiempo de un ensayo realizado para la determinación de la DTR del reactor. El valor de concentración C en el efluente se obtiene a partir del producto de la conductividad referida al valor de base previo a la inyección por la inversa de la conductividad equivalente de la solución ($\Lambda = 1,64 \cdot 10^5 \mu\text{S cm}^{-1} \text{mol}^{-1}$) determinada experimentalmente.

Se observó un aumento de temperatura por transferencia de energía irreversible por efecto de la fricción del sistema de agitación, por lo que es fundamental que se utilice un instrumento con compensación de temperatura adecuada.

El área bajo la curva concentración vs tiempo (22.6 mol s/l) coincide razonablemente con la relación entre el número de moles inyectados y el caudal volumétrico (19.0 mol s/l), lo que verifica la ausencia de reacción química a partir de los balances de masa.

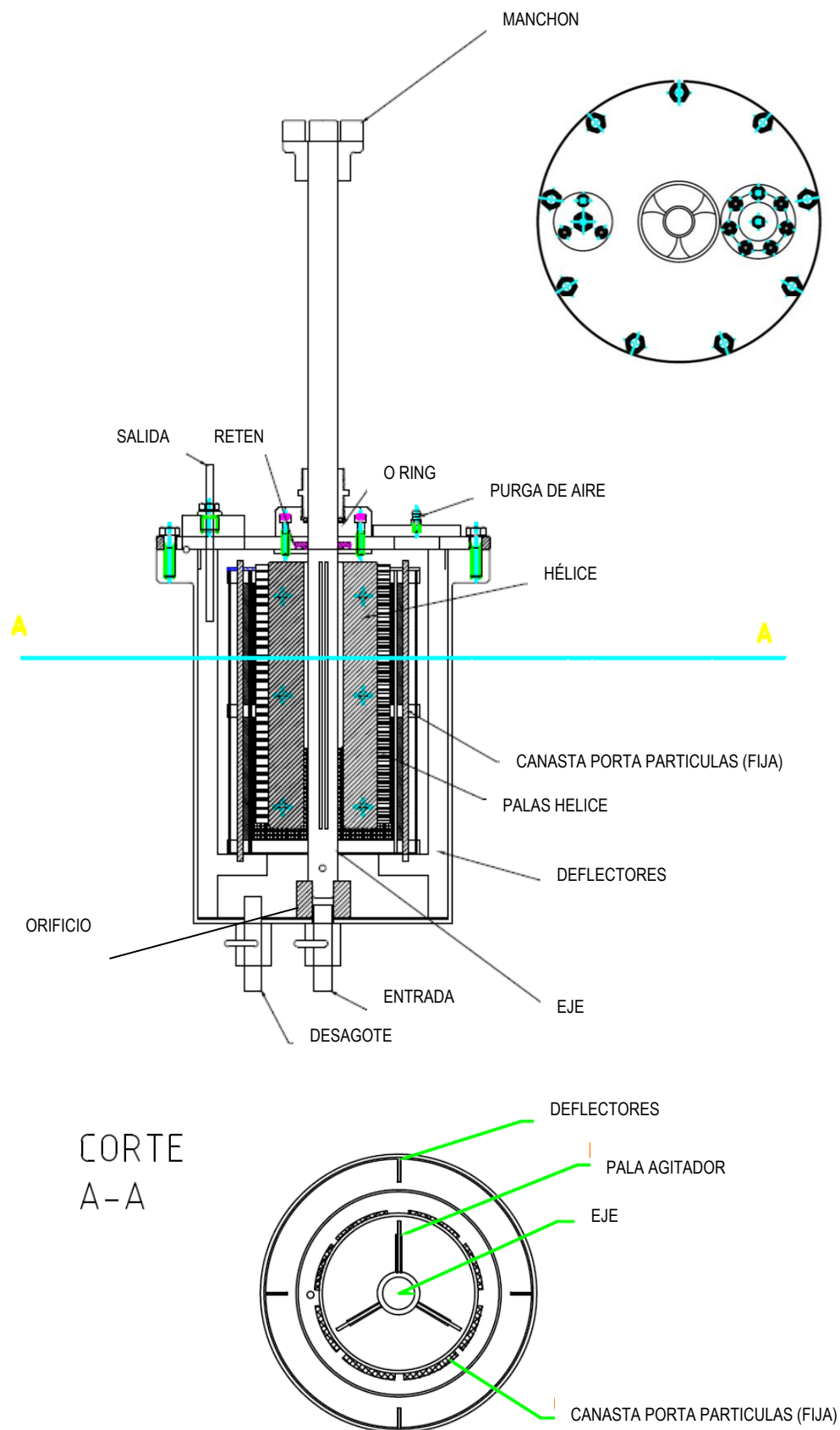


Figura E4-3.1. Reactor Robinson – Mahoney. Corte escala 4:1
Realizado por el Sr. Gustavo Wagner

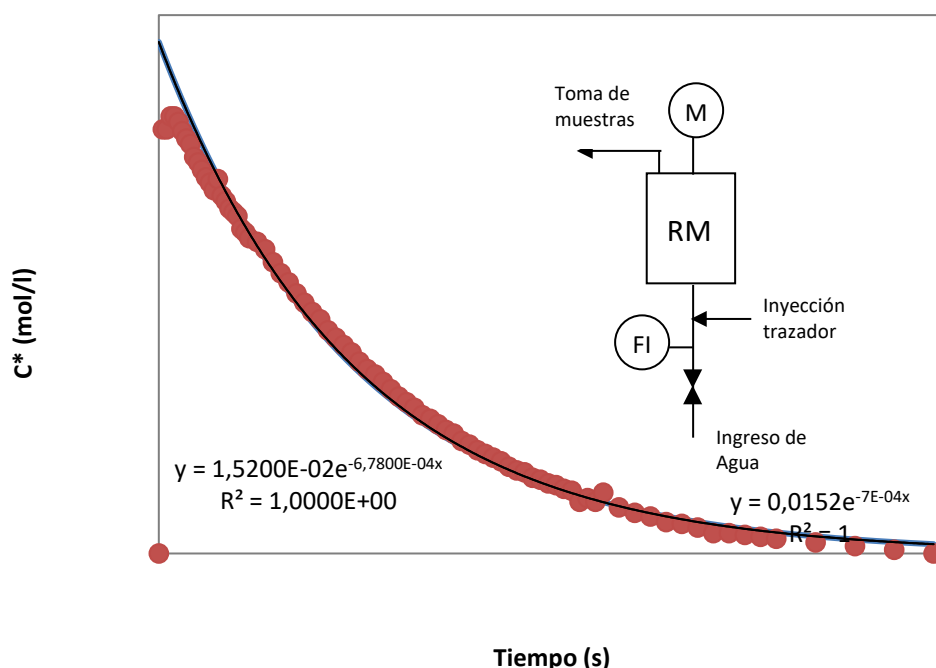


Figura E4-3.2. Respuesta reactor Robinson-Mahoney y esquema que indica el punto de inyección y de toma *online* de la concentración del trazador.

La curva continua corresponde al ajuste obtenido del gráfico semi-logarítmico de concentración vs tiempo de acuerdo al método C del Capítulo 2. El volumen efectivo de fluido, calculado como el producto entre la relación de volumen efectivo de fluido/caudal – igual a la inversa de la pendiente de la recta (1474 s) por el caudal (18 l/h = 5 ml/s), resulta igual a 7370 ml. Esto indica un valor apenas debajo del 3,7 % del volumen líquido medido luego de finalizada la experiencia, 7650 ml.

Conocimientos adquiridos

-El arreglo mostrado en la figura (ingreso de reactivos por la parte inferior; reactor cerrado con venteo en la parte superior) corrige todos los inconvenientes observados en el Ejemplo 4.1 con el TAC homogéneo.

- El reactor de canasta fija se comporta –de acuerdo a los resultados de la DTR a 500 rpm– como un reactor ideal de mezcla perfecta, con un volumen algo menor al total de la fase fluida y una zona estanca muy pequeña (4% de V_L), posiblemente en el espacio entre la canasta y las paredes del reactor.

-La inyección debe hacerse luego del rotámetro y antes de la entrada del reactor para evitar el rechazo de la inyección de CaCl_2 por presurización en línea.

-El agua ingresante arrastra el trazador inyectado, y una vez dentro del reactor es impulsado a salir por la fuerza centrífuga del eje del rotor. El mismo es macizo, y presenta una cavidad en la parte

inferior, con cuatro orificios para aprovechar ese efecto (ver detalle en la Figura E4-3.1). Ensayos posteriores por la parte lateral inferior dieron resultados muy disímiles, con área debajo de la curva menor a la relación $Niny/F$.

- Criterios para el tiempo de inyección: en este caso, el pulso puede demandar decenas y hasta centenas de segundos para evitar cambios en el caudal, que es muy bajo. Sin embargo, este tiempo de inyección algo prolongado es aceptable –puede considerarse una perturbación tipo impulso– en un sistema en que el tiempo del proceso en estudio -mezcla- es de alrededor de media hora.

- Es deseable emplear un trazador diferente al CaCl_2 ya que se observó turbidez en las jeringas, lo que indicaría que parte del mismo no alcanzó a disolverse. Sería deseable verificar los balances con un seguimiento asociado al cambio de una propiedad más específica que la conductividad. Dada la alta dispersión de los análisis químicos para determinación de dureza, la verificación no se realiza en este caso. Se propone el empleo de otros electrolitos como trazadores, tales como el NaOH .

Ej. 4-4 DTR reactor TAC catalítico heterogéneo tipo Carberry

Motivación:

-La caracterización del tipo de mezcla es útil para el análisis de reacciones en el Capítulo 5.

-Confección de guías de uso rápido de distintos elementos, resumiendo aspectos prácticos señalados en extensos manuales originales de elementos adquiridos. Adquisición e instalación de un regulador electrónico de velocidad para poder trabajar a distintas velocidades de agitación. Construcción de un módulo de soporte para el sistema; todas estas tareas fueron realizadas con colaboración activa de los alumnos.

Este tipo de diseño de reactor heterogéneo, también denominado SCBR por sus siglas en inglés (Spinning Catalyst Basket Reactor), consiste en una turbina rotatoria (u otro tipo de disposición del sólido no estacionaria), que porta en sus paletas sobres de malla que contienen el catalizador. El fluido atraviesa las paletas, poniéndose de esta manera en contacto con el sólido. En el interior del reactor se encuentra una serie de deflectores que eliminan la formación de vórtices. Este tipo de reactor elimina los gradientes en fase fluida, es decir, es considerado una buena aproximación de tanque agitado catalítico ideal. Además, de acuerdo a lo proclamado por su creador, Carberry, minimiza los gradientes de concentración y temperatura en la película externa a las partículas.

El reactor con el que se cuenta en la planta fue modificado para funcionar de acuerdo a esta configuración; con este fin se adaptó el rotor para contener una serie de sobres de resina, de acuerdo a detalles en la Figura 4.4-1.

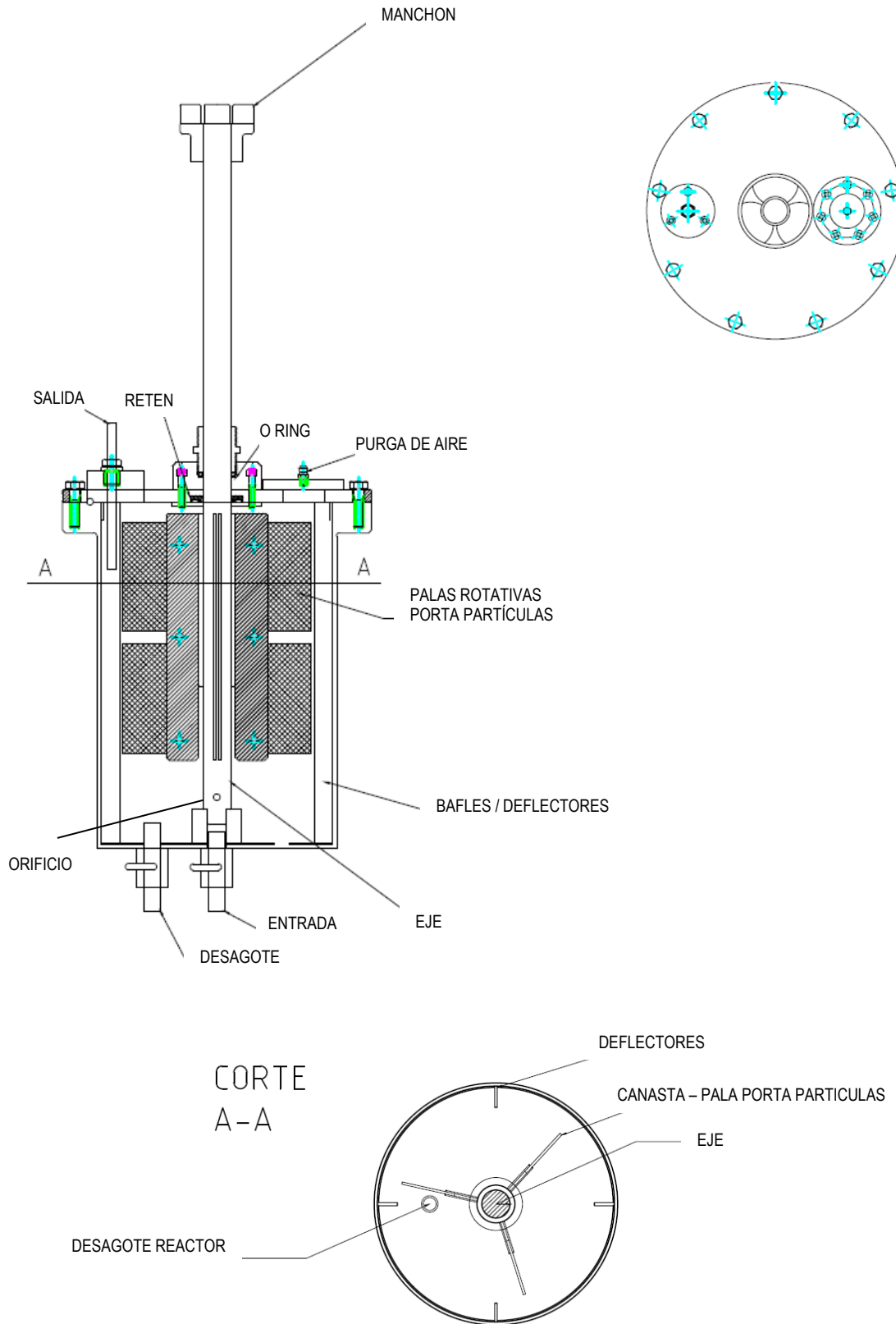


Figura E4-4.1. Reactor tipo Carberry. Cortes escala 4:1
Realizado por el Sr. Gustavo Wagner

Lista de Materiales

Reactor heterogéneo Tipo Carberry

Motor trifásico 0.5 HP con regulador de velocidad

Resina Purolite (en forma NaR)

Agua ablandada.

Hidróxido de sodio (NaOH PA).

Tacómetro.

Caudalímetro 2-20 l/h.

Cronómetro.

Probeta de 1000 ml.

Jeringa de 40 ml.

Conductímetro con compensación de temperatura

Y sistema adquirente de datos con conexión a PC (Sper Scientific)

Tabla E4-4: Datos experimentales

Vr (ml):	80
VL (ml):	7861
N(rpm):	100
F(l/h):	16.2
Ciny (M):	2.0
Viny(ml):	37
tiny (s):	120
T(°C):	16
$\Delta T(^{\circ}\text{C})$:	10

Procedimiento

El agua de red ingresa por la parte inferior y la inyección de NaOH se hace de acuerdo al esquema en la Figura E4-4.2. La adquisición de datos se hizo en forma continua. Previamente se realizaron curvas de calibración conductividad vs concentración para el sistema en cuestión. El tacómetro indicó una velocidad de 100 rpm, es coherente con la curva de calibración realizada para el regulador de velocidad ($N=10$ veces la frecuencia en Hz). La Tabla E4-4 indica datos correspondientes al ensayo.

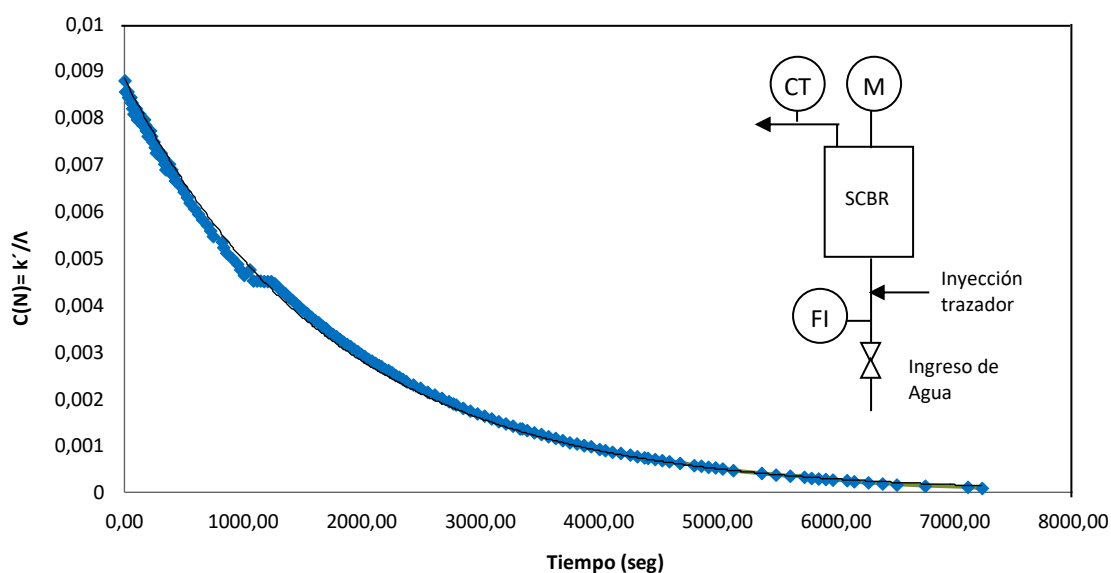


Figura E4-4.2. Respuesta reactor Carberry y esquema que indica el punto de inyección y de toma *online* de la concentración del trazador.

Resultados Obtenidos

Se verifica que no hubo reacción química, ya que el área bajo la curva (14.7 mol s/l) fue prácticamente igual a la relación número de moles inyectados/caudal (15.3 mol s/l).

Este arreglo del reactor permite verificar flujo ideal. A partir del cálculo del tiempo espacial, igual a la inversa de la pendiente del gráfico *ln C vs tiempo* ($5.73 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), y con el caudal empleado, se determina el volumen efectivo muy cercano (diferencia inferior al 4%) al volumen de líquido en el reactor, medido experimentalmente por vaciado al finalizar la experiencia.

Conocimientos adquiridos

El empacamiento del catalizador en las palas de la turbina permite mezcla perfecta.

El efecto del caudal en el grado de mezcla (disminución del número de revoluciones por minuto mínimo requerido para mezcla perfecta ante un incremento de caudal) es acorde a ensayos realizados con gases (Tabjl et al., 1966).

El ruido eléctrico asociado al empleo de un motor con regulador electrónico de velocidad altera la medición de conductividad. Se preparó específicamente para el reactor un accesorio de acrílico que permite:

- **Medición online de la conductividad de la corriente de salida (seguimiento de trazador).**
- **Aislar la celda del conductímetro del ruido eléctrico generado por el motor trifásico y el regulador de velocidad.**
- **Asegurar la posición vertical y permitir la purga de aire en el sistema.**

Distribución de tiempos de residencia en lechos fijos

La información sobre la distribución de tiempos de residencia en lechos fijos es casi inexistente. En particular sobre el estudio del flujo en columnas de intercambio iónico, prácticamente no hay datos concretos para llevar a cabo ensayos de DTR, aún en libros especializados en el tema (Hines y Maddox, 1985; Harland, 1994).

Esta aparente ausencia de información es lógica, dado que las curvas de saturación para columnas industriales, (lechos de 0.6 - 0.7 metros de altura, y números de volúmenes por lecho de entre 2 y 40 litros por hora por litro de resina), muestran curvas de saturación correspondientes a la curva de un separador ideal, y la eficiencia esperada es perfecta en sistemas lineales difusión instantánea y flujo pistón. De manera tal que para alcanzar las condiciones basta seguir las indicaciones de las fichas técnicas de las resinas disponibles comercialmente.

Sin embargo, para los filtros de utilización doméstica, para el tratamiento de agua de consumo humano (sobre los que se reciben consultas frecuentemente en la planta), y para lechos a escala laboratorio, (que facilitan el estudio de reactores debido a su menor tiempo de repuesta en relación a la escala industrial y piloto inclusive), no hay información. Pero el interés por comprender el funcionamiento de estos pequeños filtros, además de responder consultas prácticas y por motivos didácticos (ya que es deseable acotar la experiencia al tiempo de la práctica de laboratorio) cobra una relevancia especial si es útil para comprender y optimizar el funcionamiento de sistemas a distinta escala que forman parte de las unidades empleadas para el servicio de tratamiento de agua brindado por la PPIQ. Por ejemplo, en el caso en que se utilizan lechos mixtos de muy pequeño volumen con el fin de ajustar la pureza del agua que en una primera etapa se purifica mediante el pasaje de agua de red por filtros purificadores y un equipo de ósmosis inversa (RO).

Agua potable → **RO** → agua purificada “destilada” → **Lecho mixto** → agua “bidestilada”

Figura 4.9. Purificación de agua mediante procesos en serie en la PPIQ

Ej. 4-5 DTR en lechos fijos

Motivación:

Una columna ablandadora de 12 l fue construida en la planta para trabajar durante el tiempo en que se regeneraba otra columna, de manera de asegurar la producción continua de agua tratada para la caldera y el destilador eléctrico. La DTR permitiría obtener un modelo adecuado para su funcionamiento y optimizar su uso.

Experiencia 1:

Perturbación escalón de NaCl-500mg Cl⁻ por litro de solución- en la corriente de entrada a columna de 12 l rellena con resina ácida fuerte en forma sódica.

Equipo Experimental

- Columna ablandadora de 0.15m diámetro y 1m de altura, profundidad de lecho 0.65m.
- Manifold y tanques de almacenamiento presurizados de agua desmineralizada y de NaCl
- Rotámetro 20LPM
- Resina .KASTEL C 301 M
- NaCl PA
- Agua desmineralizada
- AgNO₃, solución 0.1N
- NaHCO₃
- K₂CrO₄ al 5%

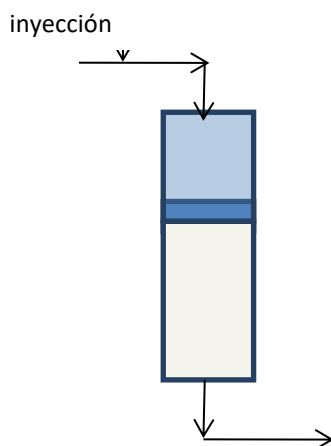


Figura E4-5.1. Representación esquemática de la columna utilizada en la práctica

Procedimiento

Inicialmente, una corriente de agua desmineralizada pasa por la columna con un caudal de 2.7 l/min, acorde a los indicados para operación normal (2 a 40 litros por hora por litro de resina).

Simultáneamente se cierra la válvula de salida del tanque de agua y se abre la de la línea de salida del tanque de solución salina. La concentración del contraión Cl^- a la salida es seguida mediante titulación con nitrato de plata (referencias metodología: F. Helfferich 1965, y Boyd et al, 1947).

Dado que, por motivos constructivos del sistema, el volumen de cañerías es grande y por lo tanto es inevitable que modifique la dinámica del sistema total, se hicieron ensayos previos a la DTR para determinar el volumen efectivo de las cañerías y el tipo de flujo. Pudo verificarse que el flujo por las cañerías contribuye con una demora pura de 98.4 segundos.

Otro detalle constructivo a atender es que la columna no está completamente llena de resina, sino que tiene libre en la parte superior al lecho un volumen de aproximadamente $1/3$ de la altura total para permitir el 50% de expansión para su reordenamiento hidráulico, previo a la regeneración necesaria para continuar el ciclo de uso luego de la saturación. La generación de la perturbación presenta entonces un problema por los siguientes motivos: si está totalmente vacía (no hay sobrenadante de líquido) y cae directamente la solución con el trazador, pueden haber canalizaciones no existentes en condición normal; por otro lado, si el líquido por encima de la columna es excesivo, hay un efecto de mezcla y la perturbación escalón al ingreso de la columna sufre una considerable modificación. Por lo tanto, se dejó una altura de líquido sobrenadante de 5 cm por encima de la resina. Aunque la condición de borde no puede verificarse experimentalmente, de todas maneras esto no va a generar una gran incertidumbre absoluta en cuanto a las conclusiones de la DTR del lecho, debido a que el volumen adicional correspondiente al líquido por encima es mucho menor que el volumen correspondiente al volumen fluido en la columna, y el tiempo espacial asociado sería de apenas 19,6 segundos. Lamentablemente no es factible tomar muestras sobre la superficie del lecho y por lo tanto no podemos determinar la DTR del lecho, sino la del conjunto.

Resultados Obtenidos

La Figura E4-5.2 muestra la respuesta en el efluente desde el momento en que se realizó el cambio de apertura de las válvulas.

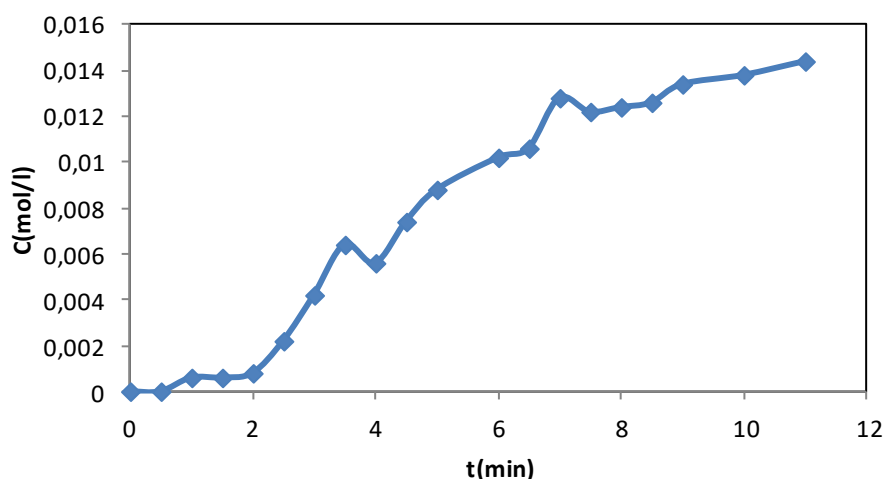


Figura E4-5.2. Resultados obtenidos para la perturbación escalón en la columna de 12 L rellena con resina en forma sódica

El área sobre la curva es igual a 4.6 minutos. La respuesta casi nula hasta casi los primeros dos minutos es esperable y puede ser atribuida al volumen adicional de cañerías y al del líquido sobre la resina, el resto al flujo en el lecho con un tiempo medio de 2.63 minutos.

La respuesta es sorprendente para aquellos que esperaban una respuesta correspondiente a un flujo pistón con un tiempo medio igual a $V\epsilon_b/F = 1.55\text{min}$ si se toma ϵ_b igual a 0.35 (Harlang, 1994).

Este valor difiere en algo más de un minuto del tiempo correspondiente al lecho de acuerdo a los resultados experimentales. Sin embargo, si revisamos las suposiciones implícitas en el cálculo del tiempo medio en el lecho, podemos notar que si el sólido es poroso no solo debemos considerar el espacio entre la superficie externa de las partículas, sino también el del interior de los poros. Si hacemos eso debemos agregar a $V\epsilon_b/F$ el término $V(1-\epsilon_b)\epsilon_p/F$ para calcular tiempo esperado para el lecho. Este es igual a 1.15min si se toma $\epsilon_p=0.4$, siendo entonces el tiempo espacial para la DTR igual a $1.55+1.15=2.7$ min, valor muy cercano al medido para el lecho, 2.63 minutos.

Respecto a la forma de la curva, debe considerarse que un patrón correspondiente al flujo pistón, es decir una demora pura de $[\epsilon_b V + (1-\epsilon_b) V \epsilon_p]/F$ ocurriría en caso en que la difusión en la película externa y el interior en los poros sea instantánea. En una situación real en un fluido líquido, el tiempo asociado a la resistencia a la transferencia de masa desde el fluido hacia la partícula puede estimarse, si se desprecia la difusión superficial, a partir de propiedades del fluido como la densidad y la viscosidad, la difusión molecular del trazador y el tamaño, porosidad y factor de tortuosidad del sólido, tomando

valores típicos de 10 a 30 segundos para la resina empleada y bajo las condiciones de operación del ensayo.

Aunque el tiempo para la difusión hacia las partículas apenas es el 12% del tiempo medio del lecho, puede demostrarse que puede apartar la respuesta de la de una demora pura de manera de generar una respuesta como la de la Figura E4-5.2, si se emplean modelos tentativos para simular el efecto del volumen líquido sobre la resina. Esto ocurre porque algunos de los iones Cl^- no alcanzan a ingresar al interior del sólido, y atraviesan el lecho antes que el promedio. Dado que el área sobre la curva es un valor que solo depende del volumen líquido y el caudal, si inicia antes termina luego más lentamente. El perfil no es abrupto, aun cuando el flujo sea pistón.

Experiencia 2:

Perturbación impulso en la columna de 12 l rellena con resina en forma sódica, utilizando agua ablandada de dureza inferior a 5ppm e inyectando solución de NaCl.

Equipo Experimental y Procedimiento

El mismo que el de la experiencia anterior, a excepción de los reactivos para la el seguimiento del trazador, que en este caso son los iones de la sal disuelta en agua ablandada cuya conductividad se incrementa en forma lineal con la concentración, y es registrada mediante el empleo de conductímetro con salida analógica.

Resultados obtenidos

Las respuestas obtenidas para caudales de 150 ml/s y de 100 ml/s pueden verse en la Figura E4-5.3. En este caso, en el eje del tiempo se han restado las demoras debidas a cañerías y corresponde por lo tanto solo a la dinámica del líquido sobre la resina y el lecho. Dado que la relación entre el valor registrado de conductividad referido al del agua, $k^* = k - k_w$, es lineal, a partir de la integración de la respuesta al impulso pudo en cada caso obtenerse la función acumulativa correspondiente.

En este caso nuevamente puede observarse una conducta similar, sin embargo los valores de las áreas bajo la curva de distribución no corresponden al valor esperado a N_0/F determinado previamente con mediciones de calibración. Tampoco el área sobre la curva de las funciones acumulativas corresponde al tiempo medio esperado, sino que son inferiores. Esto indica que la suposición de que no hay reacción química no se cumple. Esto se debe a que la regeneración previa de la resina no es nunca totalmente completa por tratarse de reacciones reversibles, y la alta concentración de la solución inyectada, de 20 g de sal por 100 ml de solución desplazaría la reacción favoreciendo el intercambio de iones Na^+ por Ca^{++} , haciendo que la conductividad sea menor a la correspondiente a un ensayo con ausencia de reacción. En experiencias futuras se tendrá en cuenta este antecedente, descartando al ClNa como trazador.

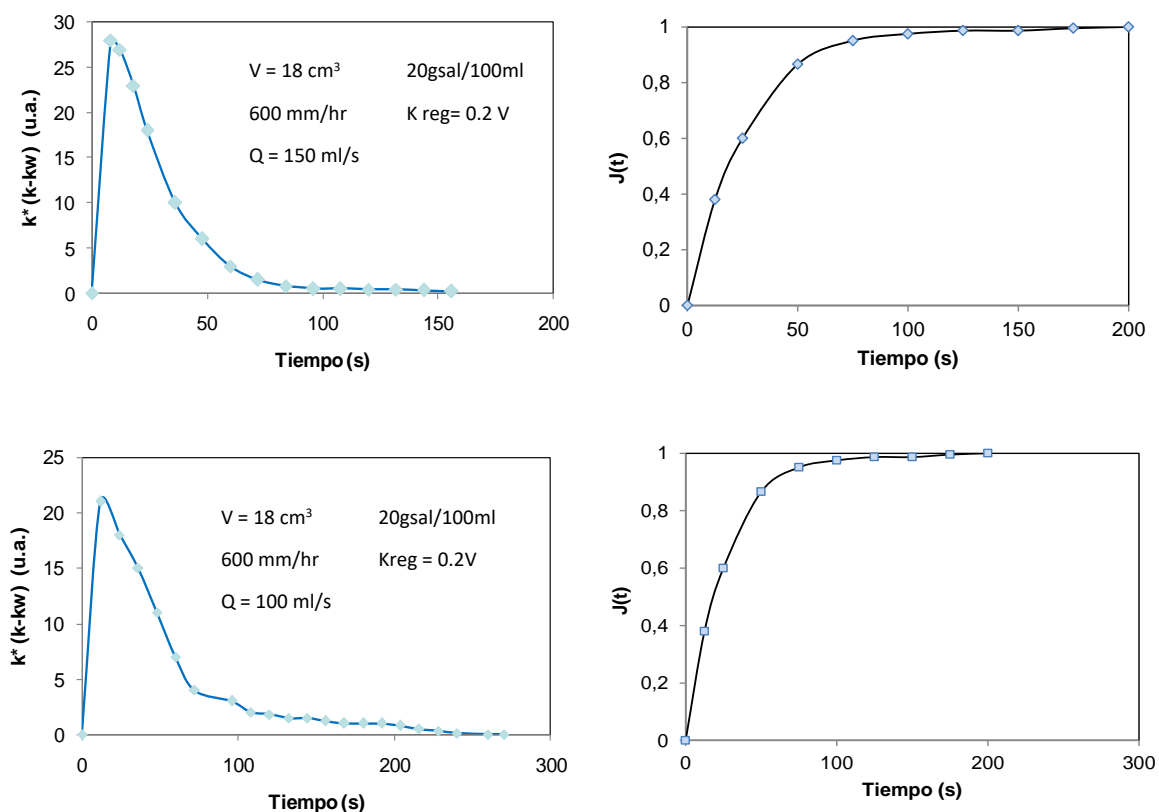


Figura E4-5.3. Perturbación impulso efectuada en la columna y frecuencia acumulada para distintos caudales

Conocimientos adquiridos

Las experiencias permiten la comprensión de distintos puntos interesantes:

- La condición de borde que habitualmente se asume para la DTR para un escalón no puede verificarse. Las condiciones de borde reales son muy diferentes a las de la teoría como en las columnas industriales.
- No existe by-pass dado que el valor inicial de trazador fue nulo.
- Las respuestas obtenidas en los ensayos de distribución de tiempos de residencia con la columna de 12 L se apartan de la respuesta esperada: no corresponden a un flujo pistón y su tiempo medio es mayor que la relación $V^* \varepsilon_b / F$. Estos hechos y la forma particular que toman las curvas implican que la difusión del trazador al interior de los poros es un proceso que afecta la dinámica de la columna. La solución al problema podrá comprenderse luego de análisis realizados más adelante en el Capítulo 5.

Ej. 4-6 DTR en filtro de uso doméstico para tratamiento de agua para consumo humano (elemento de volumen pequeño)

Motivación:

Dar respuestas a consultas permanentes sobre conveniencia de colocar filtros comerciales en mesadas de hogares. Además, el trabajar con filtros pequeños permite el ahorro de tiempo y reactivos en prácticas de laboratorio.

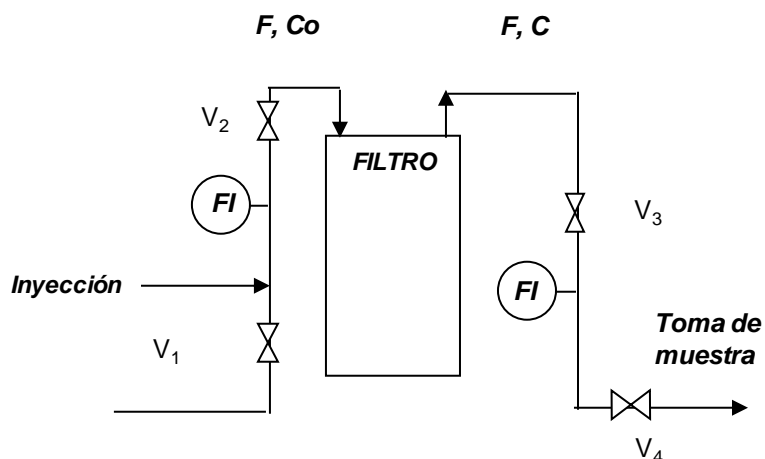


Figura E4-6.1. Esquema del equipo.

FI: indicador de flujo, F: caudal volumétrico de agua, V_1 , V_2 , V_3 , V_4 : válvulas manuales
 C_0 : concentración de trazador en el ingreso.

Procedimiento

Sobre el lecho saturado, se siguió la concentración a la salida, mediante conductimetría, realizando inyecciones de cloruro de sodio. Para el análisis se propone modelar el lecho de resina como una demora.

Diagrama en bloques y modelo propuesto

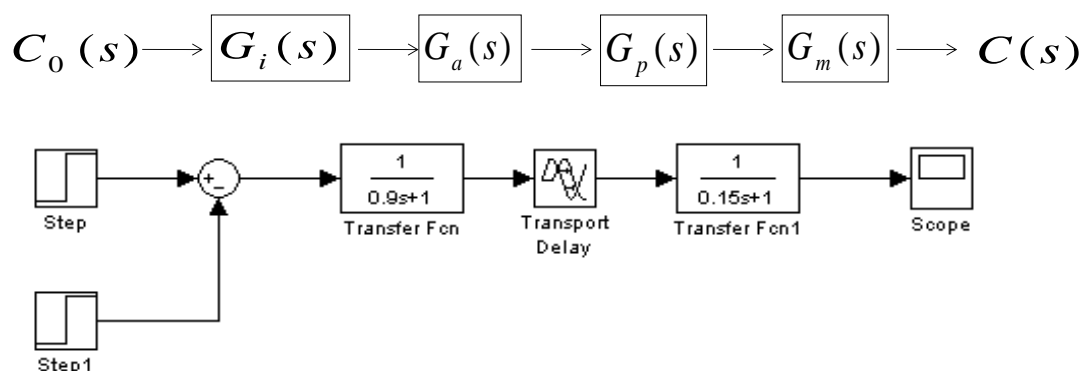


Figura E4-6.2. Diagrama en bloques del sistema bajo estudio (arriba); esquema de la simulación correspondiente mediante el software Matlab-Simulink (abajo)

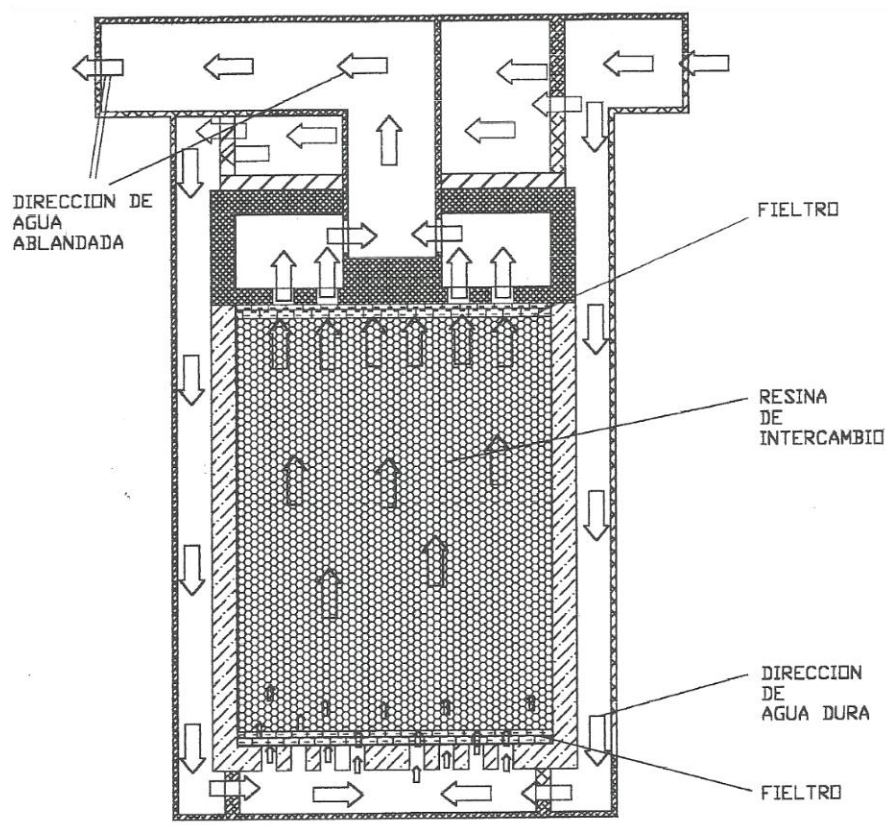


Figura E4-6.3. Esquema del filtro

La Figura E4-6.4 muestra los resultados de la simulación para $C(t)$, obtenido por transformación inversa de $C(s)$ de acuerdo a

$$C(s) = C_0(s) G_i(s) G_a(s) G_p(s) G_m(s)$$

$$G_i = 1/s - e^{-L_i s} / s$$

$$G_a = 1/[\tau_a s + 1]$$

$$G_p = e^{-L_p s} = e^{-V/F s}$$

$$G_m = 1/[\tau_m s + 1]$$

Tabla 4-6. Valor de los parámetros

$L_{iny} (s)$	$\tau_a (s)$	$L_p = V/F (s)$	$\tau_m (s)$
2	0.9	7.75	0.15

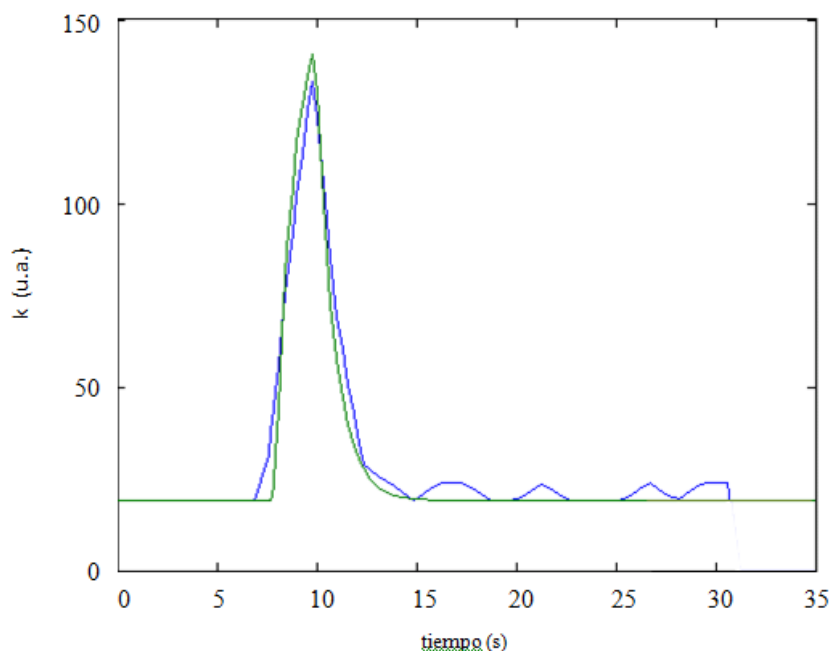


Figura E4-6.4. DTR filtro doméstico. Respuesta experimental obtenida (curva de mayor amplitud y oscilante) en comparación con la simulación (curva suave sin oscilaciones)

Conocimientos adquiridos

- El ajuste de parámetros se realizó en forma inmediata luego de efectuar la práctica, en virtud de utilizar un software para la adquisición de datos online del datalogger, y poder graficarlos conjuntamente con la simulación obtenida (Simulink - Matlab).
- El trabajo de ajuste integrando dinámicas adicionales al proceso, que normalmente no se hace en las prácticas de grado, permite comprender las ventajas del empleo del álgebra de bloques en el análisis de sistemas reales, y relacionar los parámetros estáticos y dinámicos con variables de significado físico concreto ($Liny$, Ta , Lp , Tm).
- El análisis realizado permite visualizar algunos de los problemas claves en la determinación experimental de parámetros:
 - Al observar el excelente ajuste logrado con una selección arbitraria en las funciones de transferencia del proceso de inyección (Gi), del volumen adicional (Ga), del proceso en estudio (Gp), y del medidor (Gm); inmediatamente se advierte lo arbitrario de su elección, por ejemplo, no hay manera de asegurar si no se obtendría un ajuste también satisfactorio con un proceso de mezcla correspondiente a un N° de tanques en serie elevado, y una dinámica para el volumen adicional correspondiente a una demora pura.

Este es el riesgo del ajuste multiparamétrico, y en este caso la incertidumbre respecto que los parámetros del sistema sean representativos de los fenómenos que ocurren se incrementa con una frecuencia de muestreo baja, si se tiene en cuenta el tiempo de respuesta del proceso de mezcla.

- Las dinámicas adicionales y las limitaciones en la adquisición de datos enmascaran o siguen con rapidez insuficiente o discretamente la respuesta de sistemas tan rápidos como los filtros de uso doméstico, o los lechos de escala laboratorio. El empleo de datalogger con una frecuencia máxima de muestreo de 1 hz no es adecuado para el seguimiento de sistemas con una respuesta tan rápida como la del ejemplo.
- En sistemas de dinámica rápida, incluso una inyección de muy pocos segundos introduce un grado de incertidumbre en el análisis de los resultados. Si bien en este caso la función de transferencia asociada a la inyección trata de contemplar el apartamiento entre la perturbación y un impulso ideal, de todas maneras incluye la suposición de un pulso rectangular, no factible de ser verificado experimentalmente con los elementos disponibles para la práctica.
- El tiempo espacial es tan pequeño que cualquier volumen adicional o demora o tiempo adicional asociado al sistema de medición de concentración en el efluente no permite determinar con seguridad la dinámica asociada al flujo en el lecho. Las dificultades para determinar el tipo de flujo en un lecho de volumen pequeño son realmente importantes, y por lo tanto será motivador el resolver el problema del diseño de una columna con estas características (Ver Capítulo 5).

Resumen del Capítulo 4

A partir de los balances de masa y de los ensayos de distribución de tiempos de residencia (DTR), se obtienen las expresiones que permiten verificar la ausencia de reacción química y para evaluar el tiempo medio de residencia en un reactor determinado, con el fin de caracterizar el tipo de mezcla (o el patrón de flujo) y el volumen efectivo en el sistema. De esta manera, es posible obtener un modelo del reactor real, con el cual se puede evaluar su funcionamiento, lo que a su vez nos permite, por ejemplo, calcular la conversión.

En este Capítulo se han obtenido criterios referidos a la generación de perturbaciones “ideales”; mientras que el tiempo de inyección es mucho menor al tiempo de mezcla, podemos asumir que la perturbación en la concentración de entrada puede asemejarse a un impulso. Así, una inyección de unos pocos segundos es inaceptable para un filtro pequeño, mientras que es adecuada en un tanque agitado cuya relación V/F es de decenas de minutos.

Las técnicas usuales de determinación experimental de distribución de tiempos de residencia son valiosas, pero conocer sus limitaciones (puestas en evidencia en los ejemplos dados), y ser crítico en el análisis de los resultados, es imprescindible para obtener conclusiones correctas.

Las dificultades encontradas deben tomarse no como una frustración, sino por el contrario como una información valiosa incorporada. Los problemas técnicos relacionados con el ingreso de reactivos y la toma de muestras en las primeras prácticas de DTR realizadas (siguiendo los esquemas típicos de los libros de grado) fueron tenidas en cuenta en el diseño de reactores heterogéneos y en la metodología

de trabajo de prácticas realizadas con posterioridad, que incorporaron correcciones de acuerdo a la experiencia adquirida.

Nomenclatura del Capítulo 4

A	área (genérico) [m ²]
A	área sobre la curva (DTR) [s]
A_{∞}	área total bajo la curva $C_{\delta}(t)$ vs tiempo [mol s/ m ³]
Ap	valor del impulso [mol s/ m ³]
C	concentración de salida al reactor [mol/m ³]
C_0	concentración de entrada al reactor [mol/m ³]
$C_{\delta}(t)$	concentración de salida del reactor; respuesta a la perturbación impulso en la concentración de ingreso [mol/m ³]
D	diámetro del agitador [m]
D_t	diámetro del tanque [m]
D_L	difusividad [m ² /s]
e_b, ε_b	porosidad del lecho
erf	función error
F	caudal volumétrico [m ³ /s]
$G(s)$	función de transferencia
$H1$	altura de líquido en el tanque [m]
$H2$	distancia desde el nivel de líquido al borde superior del tanque [m]
$J(t), E(\vartheta)$	función acumulativa de tiempos de residencia ó curva F
$J'(t), E(\vartheta)$	distribución de tiempos de residencia
k	conductividad [S/m]
k'	conductividad referida a la inicial (k-k ₀) [S/m]
L	longitud característica [m]
M	motor
n	número de tanques (modelo N TACs en serie)
N	velocidad de agitación [rps]
N_0, N_{iny}	moles inyectados de trazador a un dado sistema de flujo [mol]
Pe	número de Peclet [adimensional]
R	registrador
s	parámetro de la transformada de Laplace [s ⁻¹]
t	tiempo [s]
T	temperatura [°C]
t_a	tiempo adimensional, ecuaciones (4.18) y (4.20)
t_{iny}	tiempo de inyección [s]

t_m	tiempo de residencia medio [s]
u	velocidad característica (en número de Peclet)
V	volumen del reactor [m ³]
V_{a1}, V_{a2}	volúmenes adicionales (reactor tubular) [m ³]
V_{ef}	volumen efectivo [m ³]
V_d	volumen muerto [m ³]
v_m	valor medio de una variable v
γ	respuesta fraccional (C/C_0) [adimensional]

Símbolos griegos

δ	delta de Dirac
τ	tiempo adimensional

Subíndices

o	inicial
∞	valor final (o tiempo suficientemente largo)
"in"	relativo al registro de la señal de entrada
"out"	relativo al registro de la señal de salida
w	agua

Superíndices

*	variable desviación
---	---------------------

REACTORES HETEROGÉNEOS

Se denominan *reactores heterogéneos* a aquellos en los que se encuentra presente más de una fase; por ejemplo, gas más líquido, gas y/o líquido más sólido, etc. En el caso en que una de las fases sea sólida, es común que se trate de la fase dispersa. Los sistemas fluido-sólido son los de utilización más extendida y este Capítulo estará centrado en su estudio.

5.1 Propiedades de los catalizadores

Los catalizadores sólidos se encuentran disponibles con diferentes estructuras, en forma de alambres, mallas y en partículas de todo tipo de formas. En este último caso es usual que las partículas tengan una estructura porosa, tal es el caso de los sólidos empleados en las experiencias en la planta y, por lo tanto, nos detendremos en su estudio.

Los materiales porosos tienen la capacidad de tener una gran superficie por unidad de masa y es en esa superficie donde ocurren los fenómenos de interés por su aplicación industrial, tales como procesos de separación y adsorción, y reacciones catalíticas. Normalmente, aunque en la naturaleza o por el proceso de síntesis originalmente sean partículas muy pequeñas, para que su manipulación sea adecuada y/o la pérdida de carga en lechos fijos sea aceptable se encuentran normalmente aglomeradas en pastillas embebidas en una matriz porosa o simplemente unidas entre sí con un *binder*. Como resultado, antes de que un reactivo pueda alcanzar un sitio activo en el interior de las pastillas debe moverse en la fase fluida en el interior del reactor, atravesar una capa límite exterior a la pastilla, difundir por los poros, eventualmente adsorberse en la superficie y reaccionar. Luego los productos de reacción requieren de un proceso inverso hasta alcanzar el seno del fluido y finalmente ser arrastrados fuera del reactor en la corriente efluente. Es fundamental tener en cuenta la estructura y propiedades de las partículas, de los reactivos y productos, para comprender el estudio de los mecanismos involucrados en una reacción química.

5.2 Factores que determinan la eficiencia de un reactor

Los mismos son:

- Equilibrio de adsorción y/o reacción reversible
- Cinética de reacción superficial
- Resistencia difusiva a la transferencia de masa
- Forma de operación del reactor y tipo de mezcla o flujo

El efecto de los factores termodinámicos y de cinética química es estudiado en los cursos iniciales y son comunes en las carreras de Ingeniería Química, en Alimentos, y también en Licenciatura Química y otras. La resistencia a la transferencia de masa y las características del flujo en el reactor son, en cambio, incumbencia distintiva del ingeniero químico: y son aquellos vinculados al cambio de escala.

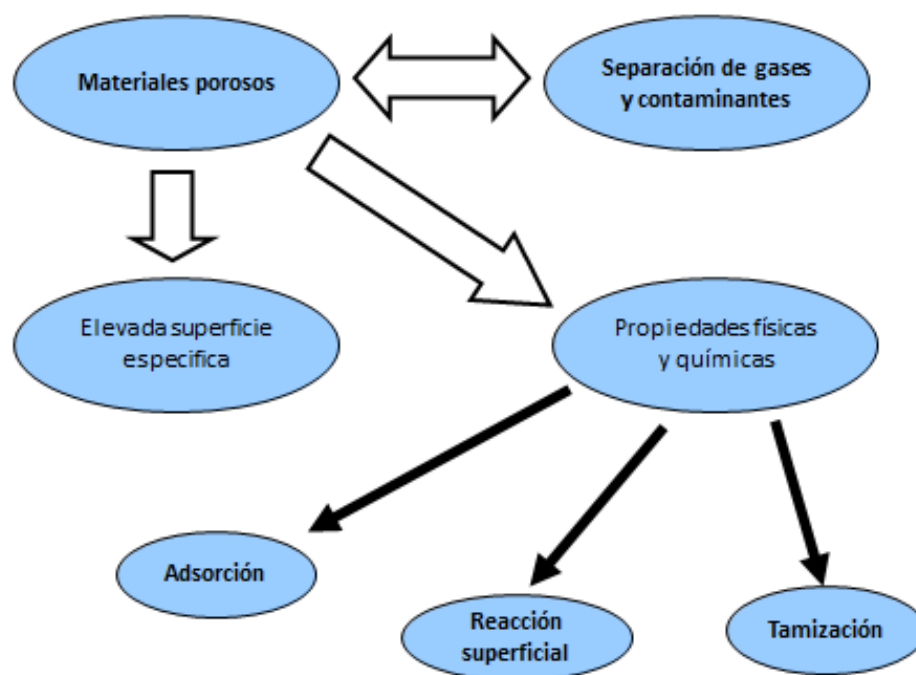


Figura 5.1. Características de los materiales porosos

En este Capítulo se desarrollarán estos temas, mediante el empleo de reactores de diferentes geometrías, tamaños y formas de operación. En la Figura 5.2 (a) y (c) pueden verse algunos de ellos.

5.3 Criterio de selección de reacciones de estudio: aplicación y servicio

Se ha tenido en cuenta un enfoque general en el planteo de los modelos, pero con ejemplos relacionados con procesos de aplicación industrial y/o útiles para el diseño, mantenimiento y óptima operación de equipamiento utilizado en servicios que brinda la planta. Las reacciones en que se han centrado la mayoría de los estudios con reacciones heterogéneas son las de intercambio iónico, con el agregado de reacciones irreversibles que pueden modificar las leyes cinéticas del intercambio iónico ordinario

1. ablandamiento de agua de red con resinas ácidas en forma sódica NaR

Motivo: estudio de columnas de ablandamiento de agua para alimentar la caldera de vapor y el destilador eléctrico de la planta. Es un proceso de interés en la industria alimenticia.

2. demineralización de agua de red con par catiónico (HR) - aniónico (R'OH)

Motivo: diseño, armado y puesta en marcha de demineralizador para sistema de control de horno de fundición de Div. Metalurgia de INTEMA.

3. demineralización de agua permeada (RO) con lecho mixto (HR+R'OH)



Figura 5.2 (a). Reactor heterogéneo escala piloto construido en la planta piloto (arriba),
vista de agitador con soporte de sólido en las paletas (abajo a la derecha),
dispositivo para la medición de conductividad a la salida (abajo a la izquierda)



Figura 5.2 (b). Columnas de intercambio iónico utilizadas para proveer de agua ablandada a la caldera y el destilador eléctrico de la planta (izquierda), filtro con tomas a diferentes longitudes de lecho (derecha, arriba), filtros comerciales purificadores de agua para consumo humano (derecha, abajo)

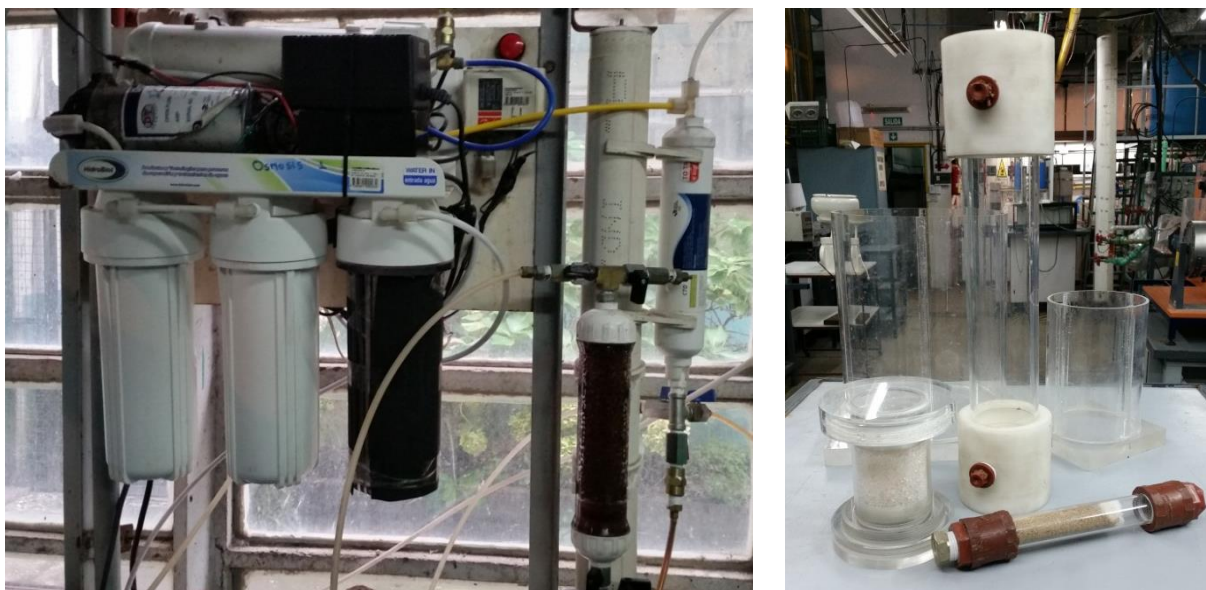


Figura 5.2.(c). Lecho fijo empleado para la obtención de agua bidestilada a partir de agua de ósmosis inversa (izquierda); lechos fijos y reactores continuos heterogéneos escala laboratorio (derecha)

Motivo: mejora (disminución de energía y consumo de agua potable por litro de agua purificada, aumento de calidad) en el servicio de agua purificada de PPIQ para uso en docencia e investigación de laboratorios en la FI e INTEMA. Comprende reacciones múltiples. **Proceso de aplicación vigente en la industria de purificación de agua.**

4. reacción de dealcalinización de soluciones de NaOH con SAR (Strong Acid Resins) a diferentes concentraciones del álcali.

Motivo: Agrega una reacción irreversible (la neutralización) al intercambio iónico.

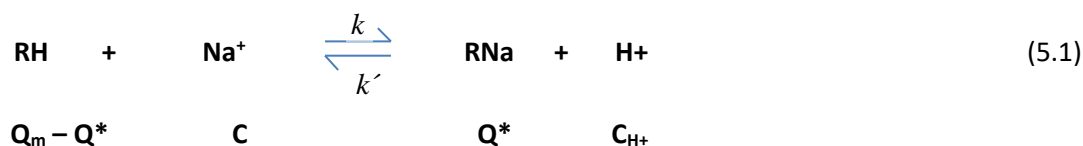
El seguimiento por conductimetría on-line es posible, agiliza el análisis de resultados. Una variante (WAR, Weak Acid Resins) es un proceso de aplicación frecuente en la industria para mejorar las propiedades del agua de alimentación a calderas.

5.4 Equilibrio

Es importante estudiar el equilibrio en fenómenos superficiales por estar relacionado con procesos de aplicación práctica en la Industria Química, Alimenticia, Petroquímica, Farmacéutica, etc. En general se asume que se ha alcanzado un equilibrio en las interfases gas-líquido, líquido-líquido, sólido-fluido. Nos referiremos particularmente al equilibrio en reacciones sólido-fluido por estar relacionado con las reacciones de estudio de interés mencionadas en 5.3.

Los fenómenos que se dan en la superficie están relacionados con la unión de reactivos y/o productos con la superficie sólida, son la adsorción y la reacción de intercambio iónico. Si bien vamos a ejemplificar mayoritariamente los estudios en base a la reacción de intercambio, es importante remarcar que todas las conclusiones van a ser válidas para la adsorción, tema ya estudiado en cursos precedentes y cuya analogía entre las ecuaciones que los describen puede ser utilizada para comprender las conclusiones obtenidas a partir tanto de uno como de otro fenómeno.

Ejemplo: Resina catiónica RH, en medio neutro (no básico) NaCl, asumiendo que no hay cantidad significativa de otros cationes.



R es el sitio fijo en la resina de carga contraria al ion intercambiado

C es la concentración de sodio en la fase fluida

Q* es la concentración de sodio en la fase sólida en equilibrio

Q_m es la cantidad total de sitios de intercambio

C_{H⁺} es la concentración en la fase fluida (C_{H⁺} = C_i - C + C_{H⁺} (t=0))

$$K_{ER} = \frac{k}{k'} = \frac{Q^* C_{H^+}}{C (Q_m - Q^*)} \quad (5.2)$$

$$Q^* = \frac{Q_m K_{ER} C / C_{H^+}}{1 + K_{ER} C / C_{H^+}} \quad (5.3)$$

Si $K_{ER}C/C_{H^+} \ll 1$ y se define una constante de proporcionalidad lineal K de manera tal que

$$K = Q^* / C \quad K = K_{ER} \frac{Q_m}{C_{H^+}} \quad (5.4)$$

La relación entre la concentración de una especie química en la fase sólida Q^* en equilibrio a una determinada temperatura con una fase fluida de concentración C , se denomina constante de proporcionalidad lineal, $K = Q^*/C$ (Constante de Henry).

K es proporcional a la constante de equilibrio de la reacción de intercambio K_{ER} , y a la cantidad total de sitios activos para el intercambio Q_m , y es inversamente proporcional a la concentración de protones, que se incrementa con la concentración inicial C_i .

Mientras que en sistemas diluidos la relación entre Q^* y C suele ser constante (equilibrio lineal), para concentraciones altas Q^* alcanza un valor máximo Q_m , igual al número total de sitios disponibles.

La Figura 5.3 muestra una curva característica para el equilibrio de intercambio.

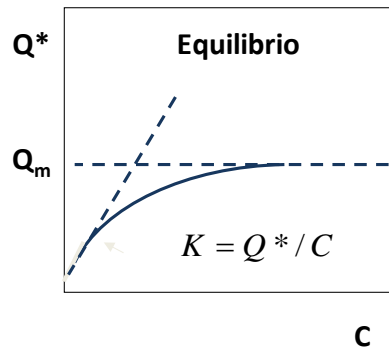


Figura 5.3. Curva de equilibrio de intercambio iónico

Diferentes expresiones para la capacidad de la resina

La concentración Q^* está referida al sólido dentro de la pastilla. Sin embargo puede ser expresada sobre la base del volumen total de las partículas, q^* , en ese caso

$$q^* = \varepsilon_p C + (1 - \varepsilon_p) Q^* \quad (5.5)$$

Reemplazando Q^* de acuerdo a la Ecuación 5.4,

$$q^* = \varepsilon_p C + (1 - \varepsilon_p) K C \quad (5.6)$$

Entonces

$$q^* = K_e C \quad (5.7)$$

donde

$$K_e = \varepsilon_p + (1 - \varepsilon_p)K \quad (5.8)$$

En la mayoría de las aplicaciones industriales el valor de K es mucho mayor que la unidad y en estos casos el valor de K_e es aproximadamente proporcional a K ,

$$\text{si } K \gg 1 \Rightarrow K_e \cong (1 - \varepsilon_p)K \quad (5.9)$$

Otra definición de capacidad según datos comerciales es la capacidad de la resina q_r (equivalentes / volumen de resina), sin más especificación sobre si por volumen de resina V_r se entiende el volumen total que ocupa cuando está almacenada, o es el volumen de las partículas. Tampoco se aclara siempre si el dato corresponde a la resina es seca o húmeda, lo que hay que tener en cuenta dado que las partículas sufren una hinchazón considerable al hidratarse. En la literatura tampoco hay muchas aclaraciones al respecto. Sin embargo una suposición usual, que se asumirá en adelante, es que trata de la cantidad de sitios máxima q_m de resina hidratada. Asimismo, si el volumen total que ocupa la resina es V_r , la fracción de espacio entre partículas puede considerarse igual a la de un lecho de porosidad ε_b , entonces q_m o un valor cualquiera q_r , pueden relacionarse con q^*

$$q_r^* \cong (1 - \varepsilon_b)q^* \quad (5.10)$$

En el cuadro se resumen las diferentes expresiones para la concentración en la partícula y otros datos de interés.

- Q : concentración en la fase sólida (equivalentes / volumen sólido)
- q : concentración total en la partícula (equivalentes / volumen partícula)

Notar que:

- q^* es también proporcional a Q^* ($q^*/Q^* = K/K_e$) de manera que la forma de las curvas de equilibrio mostradas en la Figura 5.3 son iguales ya sea estén expresadas en términos de q^* o de Q^* .
- La capacidad según datos comerciales es q_r (equivalentes / volumen de resina) y corresponde a q^* en (5.10) igual a la máxima posible, es decir, al número total de sitios de intercambio (q_m). Es importante verificar si los datos se refieren a la resina seca o hidratada.

Los conceptos vertidos respecto al equilibrio en la interfase son aplicables a todo tipo de cationes aunque las expresiones más sencillas corresponden a los monovalentes. En el caso en que la reacción implique el intercambio más complejo y, con iones de diferentes valencias, siempre se puede obtener una expresión linealizada, la que permite extrapolar estos resultados siempre que se tenga en cuenta

una reinterpretación adecuada de parámetros, y atentos a que las concentraciones deben ser expresadas en términos de equivalentes por litro, no en moles por litro.

Determinación de parámetros de equilibrio en TAD catalítico operado por lotes

Es conveniente hacer un ensayo simple en el laboratorio para comprender el significado físico de parámetros relacionados con el equilibrio, como la capacidad de intercambio q^* o la constante equivalente de proporcionalidad lineal K_e (ver Figura 5.3).

Si se mezclan volúmenes V_f y V_p de agua y partículas de resina hidratada, a partir del momento en que se agregan N_0 equivalentes de reactivo a un recipiente con agua, puede verse que la concentración de la solución de concentración disminuye desde un valor inicial $C_i (=N_0/V_f)$ hasta un valor final C_∞ .

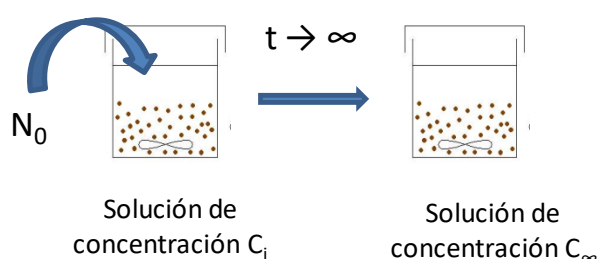


Figura 5.4. Esquema del ensayo de equilibrio (reactor TAD)

Evaluación de q^* y K_e - Balance de masa

$$N_0 = V_f C_\infty + V_p q^* \quad (5.11)$$

Donde $V_p = V_r (1 - \varepsilon_b)$ (5.12)

Observar que el empleo de la Ecuación 5.11 implica que se asume que la porosidad del volumen de resina V_r , es decir, el que indica la probeta que la contiene (que incluye el volumen de fluido interparticular y el volumen total de las partículas), es igual a la porosidad que tendría la resina una vez colocada en un lecho fijo ε_b . Notar asimismo que al escribir de esta manera el balance, la cantidad de reactivo contenida en los poros de las partículas se encuentra incluida en el segundo término de la Ecuación 5.11, ya que q^* por definición contempla la cantidad total de reactivo en el volumen de la partícula (ver Ecuación 5.6).

Si $N_0, C_\infty, V_f, V_r, \varepsilon_b$ son datos, puede calcularse directamente q^* , y $K_e = q^* / C_\infty$

Repitiendo el procedimiento para idénticas condiciones y modificando la cantidad de resina puede determinarse la curva de equilibrio.

Ej. 5-1 Equilibrio de ablandamiento de agua con resinas SAR en TAD heterogéneo

Motivación: El ensayo permite estimar rápidamente la capacidad de resinas empleadas industrialmente para el ablandamiento del agua, y determinar si el equilibrio es favorable o no, para el caso de empleo de agua de red en la planta.

Se utiliza la reacción de ablandamiento en un vaso de precipitados con un volumen V_f de agua de red de dureza C_i a temperatura ambiente, al que se agrega un volumen V_r de resina catiónica en la forma sódica, y se determina mediante un método analítico común –titulación con EDTA y NET– la dureza a un tiempo suficientemente grande hasta que la medición de dureza final C_∞ arroje un valor constante. El empleo de un agitador, usualmente magnético, permite disminuir el tiempo requerido a valores aceptables. A continuación, se puede determinar la capacidad q^* a partir del balance de masa y luego su relación con la concentración final, K_e .

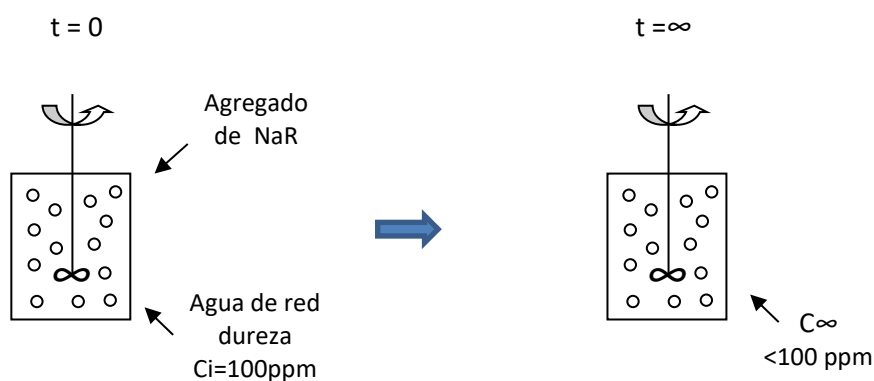


Figura E5-1.1. Ensayo para determinar parámetros de equilibrio en TAD escala laboratorio

La Figura E5-1.2 muestra los resultados obtenidos para experiencias realizadas con distintos valores de V_r y la misma concentración inicial C_i .

Nota: Es muy importante que la resina esté en la forma sódica (sin tratamiento previo, ya que se expende de esa manera; o bien regenerada con NaCl) y previamente hidratada por inmersión en una cantidad mínima de agua antes de emplearla en la experiencia.

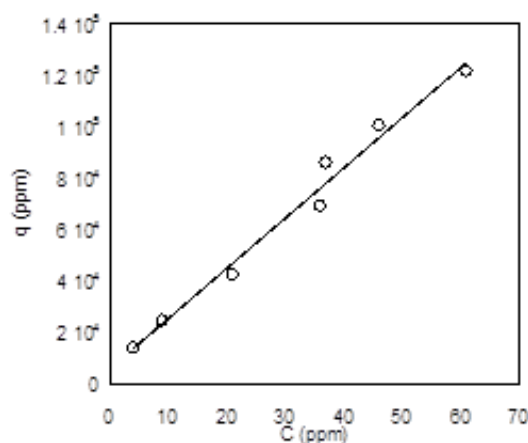


Figura E5-1.2. Equilibrio de intercambio para el ablandamiento de agua de red con resina Amberlite Na IR120, sin tratamiento previo, T = 16 °C, C_i = 100 ppm.

Conocimientos adquiridos

Se pudo verificar que el equilibrio es lineal para los valores de dureza y composición del agua de red utilizada.

El valor de K_e es del orden de 10^2 - 10^3 (adimensional). Esta información no es brindada en las fichas técnicas de las resinas, debido a que depende de la composición del agua a tratar (Ver tabla composición de agua según análisis de OSSE).

Carga del sólido y sensibilidad paramétrica

La determinación experimental de parámetros puede emplearse para comprender el concepto de sensibilidad paramétrica. Para ello es útil definir algunos parámetros. Muchas veces, si la concentración conserva una relación lineal con una propiedad mensurable de la solución, (por ejemplo, conductividad), puede ser útil trabajar con la relación entre la concentración final y la inicial. Si se define al factor de reducción de concentración Fr como

$$F_r = \frac{C_\infty}{C_i} \quad (5.13)$$

Y a α como la relación de capacidad entre las fases,

$$\alpha = \frac{K_e V_p}{V_f} \quad (5.14)$$

y se reemplaza el valor de N_0 por su equivalente,

$$N_0 = C_i V_f$$

del balance de masa resulta

$$\frac{C_{\infty}}{C_i} = F_r = \frac{1}{1 + \alpha} \quad (5.15)$$

Luego, si F_r es medido, puede determinarse α , y K_e . La Figura 5.5 muestra la dependencia de la relación C_{∞}/C_0 o factor de reducción con el parámetro α :

La sensibilidad es máxima para $\alpha = 1$. Para valores de α muy grandes o muy pequeños, no se puede determinar a partir del factor de reducción F_r (parámetro mensurable) un valor exacto de α , y por lo tanto de K_e .

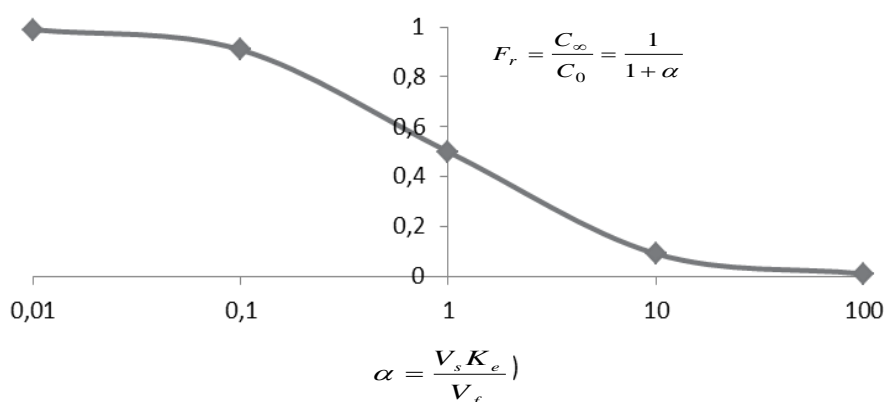


Figura 5.5. Dependencia de F_r con α

Qué significa esta funcionalidad con el concepto de sensibilidad paramétrica es algo que se puede comprender mucho mejor realizando la experiencia descrita anteriormente con cualquier valor muy pequeño de volumen de resina, y luego también con un volumen muy grande.

Para $\alpha \ll 1$ la concentración será muy cercana al valor inicial independiente del valor de α , con que pretendemos determinar K_e . Por ejemplo, si colocamos en 600 ml de solución de NaOH de conductividad 5.3 mS/cm, 2 ml de resina Kastel C-301, regenerada con HCl al 8%, y se espera un tiempo tal que la concentración permanezca invariante, la conductividad final resulta 4.8 mS/cm. El valor de α calculado es $(5.3/4.8)^{-1} = 0.1$. Puede verificarse fácilmente que un error de 0.1 mS/cm en el valor final representa un error en el valor de K_e de aproximadamente el 30 %.

Cuando $\alpha \gg 1$ la concentración final será prácticamente cero o un valor por debajo del mínimo detectable con precisión y exactitud con el método analítico empleado. Sabremos que el valor de α es alto, pero no podremos precisar con certeza si es 10, o 100, 1000, o mayor.

Para comprender lo que significa el término “sensibilidad paramétrica” y sobre todo la importancia de tenerla en cuenta al hacer experimentos, es de vital importancia hacer experiencias y analizar los resultados, es decir, determinar el valor de α en este caso, críticamente. Inmediatamente caemos en la cuenta, a veces intuitivamente, de que la experiencia debe repetirse porque no es confiable el resultado.

Justamente como en estas experiencias no se sabe *a priori* el valor de α , es necesario hacer pruebas hasta darnos cuenta de que muy poca resina o demasiada no son opciones válidas. Aprender por prueba y error es un proceso válido, a veces inevitable, de aprendizaje, que nos puede permitir aprehender sobre conceptos importantes. En este caso:

Si el objetivo de una práctica es la determinación de un parámetro, éste debe tener incidencia notable en el resultado obtenido en las experiencias.

Equilibrio y tiempo medio de saturación en reactores continuos

Una de las aplicaciones industriales de reactores continuos es la separación y purificación de mezclas fluidas, pueden tener diferentes geometrías, ser TA catalíticos, lechos fijos, etc.

Utilizaremos como ejemplo lechos fijos, específicamente columnas de intercambio, por su empleo en la PPIQ, pero los balances son válidos para cualquier dispositivo que contenga partículas de adsorbente o resina confinadas en su interior.

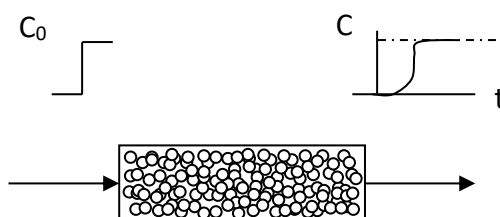


Figura 5.6. Curva de traspaso o ruptura de un lecho fijo

Las columnas de intercambio iónico, al igual que muchos otros dispositivos de lecho fijo, operan normalmente en condiciones transitorias. Se encuentran rellenas de partículas porosas de resina, que en general es un co-polímero con un grupo funcional, que puede ser ácido (resinas catiónicas) o básico (resinas aniónicas). Para ilustrar el funcionamiento de una unidad de separación, tomaremos como ejemplo una columna para un proceso de ablandamiento de agua.

En la industria es necesaria la eliminación de iones calcio y magnesio (Ca^{++} y Mg^{++}) para evitar la deposición de sales insolubles (sarro) en los equipos y disminuir así la dureza. En condiciones normales de operación, el agua a tratar con una concentración determinada de Ca^{++} y Mg^{++} igual a C_0 , expresa en términos de mg de CO_3Ca por litro, pasa a través de la columna, quedan retenidos en el sólido, y la concentración C en el efluente resulta un valor muy bajo. La reacción que ocurre es:



A medida que transcurre el tiempo, el sólido va alcanzando valores cada vez más cercanos al máximo posible de alcanzar —el del equilibrio— y pequeñas cantidades de iones Ca^{++} y Mg^{++} comienzan a atravesar el lecho, según puede verse en la Figura 5.6.

A tiempos suficientemente grandes, todo el sólido habrá perdido su capacidad de intercambio y el agua saldrá con la misma concentración que la del agua de entrada.

Para poder repetir esta operación la columna se regenera con el pasaje de una solución salina de concentración adecuada, de manera de invertir el equilibrio de intercambio. En ese momento debe interrumpirse la operación, y debe regenerarse la columna con una solución de NaCl (o NaSO₄) de concentración tal que la reacción de intercambio tenga lugar y se recuperen los sitios activos con Na⁺.

La eficiencia del proceso está determinada por la respuesta transitoria de la concentración del efluente $C(t)$, a la que se denomina *curva de traspaso, de saturación ó de ruptura*.

La eficiencia máxima corresponde a una situación ideal en que el flujo es pistón y el equilibrio se alcanza instantáneamente. En ese caso, la respuesta ante un cambio escalón en la concentración de ingreso al lecho C_0 será idéntica a la perturbación aunque demorada un tiempo θ_{SAT} que es igual al tiempo medio del proceso y puede ser evaluado a partir de un sencillo balance de masa:

$$F C_0 \Theta_{SAT} = V_f C_0 + V_p q^*(C_0) \quad (5.17)$$

donde F es el caudal volumétrico, C_0 es el valor del escalón en la concentración de entrada, $V_f (= V \varepsilon_b)$ y $V_p (= V (1 - \varepsilon_b))$ son los volúmenes de la fase fluida y de las partículas, y $q^*(C_0)$ es la concentración de iones inmovilizados en el sólido en equilibrio con una concentración C_0 en la fase fluida. Despejando el tiempo de saturación de (5.17),

$$\Theta_{SAT} = \frac{V \varepsilon_b + V (1 - \varepsilon_b) q^*(C_0) / C_0}{F} \quad (5.18)$$

Para flujos con apartamientos del pistón, por ejemplo con canalizaciones o dispersión axial, la curva será inclinada y entonces cuando el proceso se interrumpe aún hay sitios que no alcanzaron el valor de equilibrio. El mismo efecto en la curva tiene las resistencias a la transferencia de masa. La suposición básica en este tipo de procesos es que se alcanza el equilibrio de reacción que tiene lugar en toda la superficie sólida. Sin embargo ésta mayormente corresponde a la superficie de los poros en el interior de las esferas de resina. Antes de que los iones Ca⁺⁺ en la fase fluida que rodea una partícula sólida puedan acceder a sitios disponibles RNA para reaccionar, deben vencer la resistencia difusiva pelicular, y la resistencia difusiva intraparticular. De manera que, aún en caso de flujo pistón, si la difusión no es instantánea, hay una fracción de iones que atraviesan el lecho por no haber difundido hacia el sólido, y la curva se inicia antes que la de eficiencia ideal y luego alcanza el valor final más lentamente. En cualquier caso, el balance de masa para tiempos entre cero (inicio de la perturbación escalón) y un tiempo t_∞ lo suficientemente grande tal que la concentración en el efluente haya alcanzado el valor de la corriente de entrada es, en el caso en que el lecho se encuentra inicialmente limpio:

$$\left\{ \begin{array}{c} \text{entrada de} \\ \text{materia} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{c} \text{salida de} \\ \text{materia} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{c} \text{acumulaci3n} \\ \text{en fase l3quida} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{c} \text{acumulaci3n} \\ \text{en las part3culas} \end{array} \right\}$$

$$F C_0 t_\infty - \int_0^{t_\infty} F C dt = V_f C_0 + V_p q^*(C_0) \quad (5.19)$$

Dividiendo m.a m. por FC_0

$$t_\infty - \int_0^{t_\infty} C/C_0 dt = \frac{V\varepsilon_b + V(1-\varepsilon_b) q^*(C_0)/C_0}{F} \quad (5.20)$$

El término de la izquierda es igual al área A sobre la curva $C(t)/C_0$ vs t , y es igual al tiempo de saturación Θ_{SAT} .

El área A sobre la curva C/C_0 vs t está determinada por el volumen y la porosidad del lecho, el caudal, y el equilibrio de intercambio, y corresponde al tiempo medio de saturación θ_{sat} .

La ecuación (5.20) es válida para todo tipo de equilibrio de intercambio. En caso de soluciones diluidas, en que se alcanza un equilibrio lineal, la relación q^*/C_0 es constante e igual a K_e , que puede determinarse a partir de

$$A = \frac{V \cdot [\varepsilon_b + (1 - \varepsilon_b) \cdot K_e]}{F} \quad (5.21)$$

Ej.5-2 Determinación de equilibrio y curva de saturación con columna ablandadora de agua

Motivación: Estimar el tiempo promedio de uso o el total de volumen a tratar por columnas ablandadoras empleadas en la planta para proveer de agua ablandada a la caldera y al destilador eléctrico.

Conocimientos adquiridos

-El área sobre la curva de traspaso A depende de la capacidad total del sistema; es proporcional al volumen del lecho e inversamente proporcional al caudal. Por otro lado, A representa el tiempo máximo posible de uso, es decir el de un proceso ideal de separación.

-Dado que $A = (Vf + K_e Vp)/F$, puede advertirse que K_e representa un factor multiplicador de la capacidad del sólido; en este caso la capacidad del sólido es 3 órdenes de magnitud mayor que el fluido, para volúmenes iguales. Por otro lado, como se demostró en el Capítulo 4, A es también el tiempo medio de saturación.

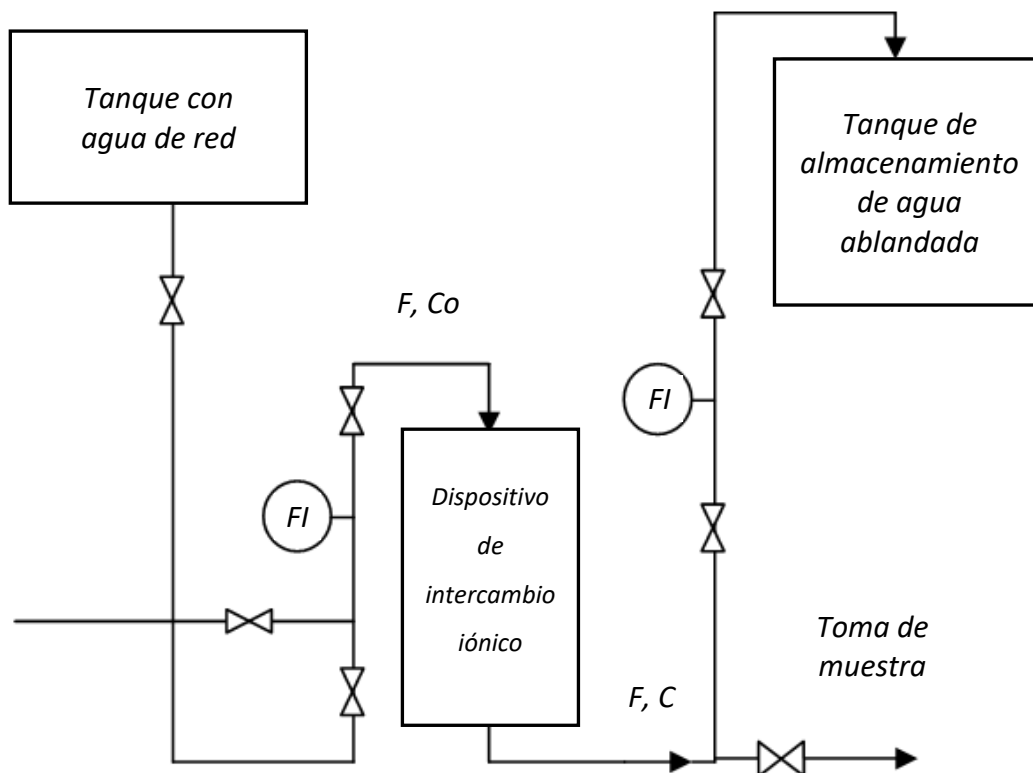


Figura E5-2.1. Equipo empleado para la determinación de parámetros de equilibrio mediante experiencias en estado transitorio

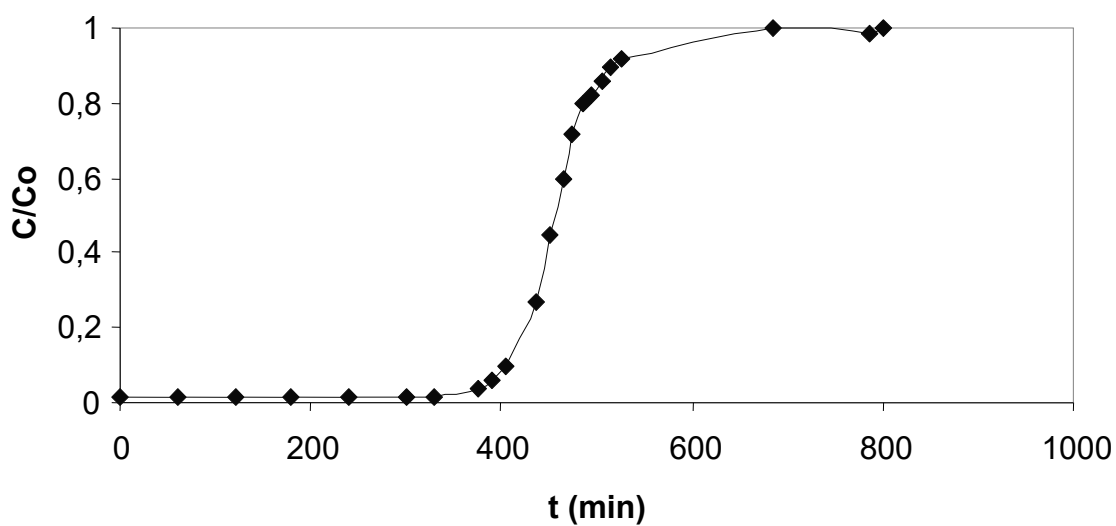


Figura E5-2.2. Curva de traspaso característica lechos con profundidad mayor a la mínima aconsejada ($L=0.7\text{m}$); caudal: 4 LPM, $V = 2\text{L}$; resina KASTEL; experimental (símbolos) y respuesta ideal de eficiencia máxima (línea punteada)

-La experiencia indica que cuando el lecho se opera con una profundidad mínima igual a la indicada en fichas técnicas por los fabricantes de las resinas (0,6 m) prácticamente la totalidad del lecho es aprovechado. En estos casos, el área aproximada puede estimarse visualmente debido a que la forma de la curva es simétrica en relación a una línea imaginaria correspondiente al separador ideal (línea punteada); y el valor de la capacidad de la resina y de K_e es calculado fácilmente.

Comparación de datos de equilibrio obtenidos con reactores TAD y continuos

Cuando se comparan resultados de experiencias batch con una concentración inicial C_i y lechos fijos con escalón C_0 los resultados son algo disímiles debido a que $C_\infty \neq C_0$; ya que en ensayo discontinuo los iones liberados por la resina en el intercambio –por ejemplo, iones Ca^{++} o Mg^{++} en este caso de ablandamiento de agua– no son removidos por transporte convectivo de flujo hacia el exterior, como ocurre en los sistemas continuos.

5.5 Transitorio de sistemas con reacción y difusión

En la sección precedente se ha estudiado el equilibrio de una reacción de intercambio iónico en la interface fluido-sólido determinándose parámetros característicos como la constante K_e , igual a la relación entre las concentraciones en la partícula y en la fase fluida a un tiempo lo suficientemente grande como para alcanzar el estado estacionario. A continuación, se analiza el estado transitorio de sistemas con reacción y difusión, es decir cómo es la evolución de las concentraciones de reactivo desde un estado inicial hasta alcanzar los valores finales del estado estacionario.

Además de las reacciones de intercambio iónico clásicas, en cuyo caso particular los balances presentan similitud con otro fenómeno de inmovilización en la superficie de un sólido como lo es la adsorción, se introducen reacciones irreversibles tales como la eliminación de alguno de los productos del intercambio iónico o el consumo de reactivo adsorbido en el sólido por reacción superficial.

Etapas de reacción y parámetros cinéticos

Para comprender la dinámica de los reactores heterogéneos y el significado físico de los parámetros cinéticos involucrados en su diseño, es necesario conocer las diferentes etapas por las que pasan los reactivos, desde su ingreso al mismo hasta que alcanzan la conversión a un tiempo determinado.

En la Figura 5.7 se representa el movimiento del reactivo A en un elemento de volumen del reactor (a); una de las partículas porosas en su interior, rodeada de una película externa estanca ó *film* (b); y uno de los poros, en que puede distinguirse una fase fluida y una superficie sólida (c).

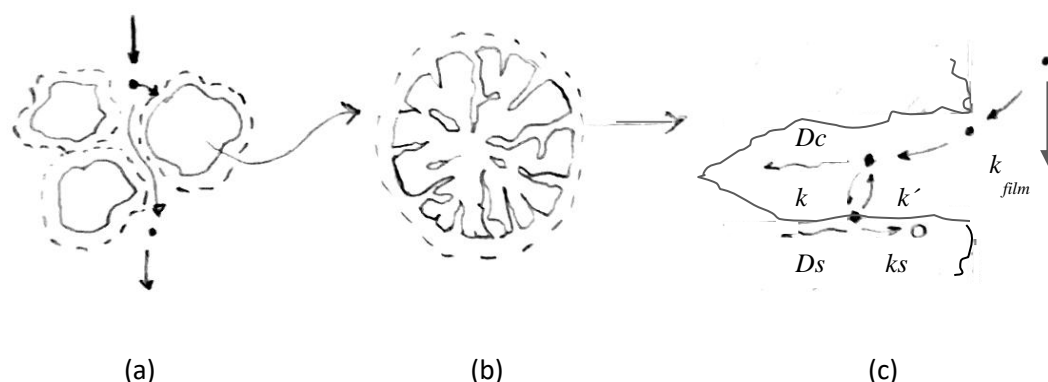


Figura 5.7. Representación del movimiento de reactivo en un elemento de volumen de reactor (a); partícula porosa rodeada de una capa límite estanca (b) y esquema simplificado de un poro (c). El reactivo ingresa atravesando la capa límite, con velocidad proporcional a k_{film} ; en el interior puede difundir en la fase fluida mediante un mecanismo combinado molecular y Knudsen (flujo proporcional a D_c , donde $D_c^{-1} = D_K^{-1} + D_m^{-1}$), y/o mediante un mecanismo de difusión superficial (flujo proporcional a D_s), adsorberse y/o reaccionar en la superficie sólida, con velocidades intrínsecas k , k' y k_s .

El reactivo ingresa al elemento de volumen, en que se asume hay una concentración uniforme alrededor de las partículas. Puede atravesar el espacio inter-particular en virtud de un movimiento molecular y/o convectivo en la fase fluida, sin interactuar apreciablemente con el catalizador; o puede ingresar al interior de una partícula. En este caso primero atraviesa el film externo. Ya en el interior de los poros puede difundir por la fase fluida –en forma proporcional al coeficiente de difusión combinado por mecanismos molecular y Knudsen – o reaccionar con la superficie quedando prácticamente inmovilizado, aunque puede ocasionalmente regresar a la fase fluida en virtud de la reacción inversa, desaparecer por reacción superficial para dar productos, o difundir de manera más lenta por mecanismo de difusión superficial. Los productos de reacción siguen un camino inverso: reacción, desorción, difusión hacia la capa externa, y hacia el seno del fluido.

Todas estas etapas, que claramente están en serie y/o en paralelo entre sí, no son instantáneas, y como consecuencia la conversión alcanzada en el reactor no es necesariamente la correspondiente al equilibrio en el caso de reacciones reversibles o total en el caso de las irreversibles.

Para poder evaluar la evolución en el tiempo de las concentraciones de reactivos y productos en un reactor es necesaria la resolución de los balances de materia y energía tanto para las partículas como para la fase fluida. Estas ecuaciones y otras de diseño, tales como las leyes cinéticas o las de flujo de acuerdo la ley de Fick, implican suposiciones realizadas para simplificar el modelado y constituyen a la vez definiciones de los parámetros cinéticos involucrados.

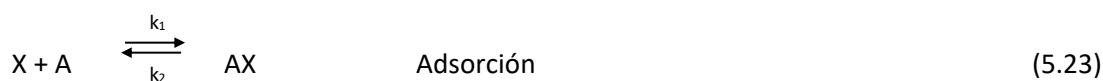
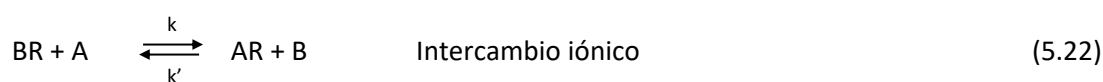
Así, las constantes cinéticas k , k' y k_s son las constantes de proporcionalidad que relacionan la velocidad de la reacción química por unidad de volumen con las concentraciones de reactivos o productos elevados a la potencia correspondiente. Los coeficientes de difusión molecular Knudsen y superficial D_m , D_K y D_s son iguales al cociente entre el flujo y el gradiente de concentración correspondiente

cuando puede considerarse que el flujo sigue la ley de Fick. El flujo en moles por unidad de tiempo de reactivo hacia las partículas es proporcional a la diferencia de concentración entre el seno del fluido y la superficie externa, siendo el producto entre el área específica a_p y el coeficiente de transferencia de masa en el film, k_{film} , la constante de proporcionalidad correspondiente.

Constantes cinéticas, coeficientes de difusión y coeficientes de transferencia de masa externos son parámetros cinéticos cuya determinación es imprescindible para el diseño de reactores.

Balances en la partícula

A continuación vamos a establecer un análisis válido tanto para el caso en que la inmovilización en la superficie ocurra por una reacción de intercambio iónico o por adsorción, y en que ocurre una reacción superficial irreversible de primer orden. Las ecuaciones correspondientes a cada caso son las siguientes:



Suposiciones del modelo

Se asume que el sistema es isotérmico, el equilibrio de la reacción de inmovilización (intercambio iónico o adsorción) es lineal, la cinética superficial irreversible es de primer orden, la velocidad de difusión obedece a la Ley de Fick, con difusividades constantes, y la difusión en los poros se debe a la contribución del aporte simultáneo de los mecanismos molecular y Knudsen; la geometría y tamaño de las partículas es uniforme, siendo esferas de radio R .

La Figura 5.8 muestra un esquema de poros paralelos de tamaño uniforme en el que pueden distinguirse los distintos valores de concentración de reactivo: la concentración C en el seno del fluido, la concentración C_s en la superficie externa de la partícula, y las concentraciones en la fase fluida y en la superficie del sólido C_p y Q , que pueden tomar distintos valores según la distancia al centro de la partícula r , en que se encuentren.

A partir de estas suposiciones los balances de masa resultan:

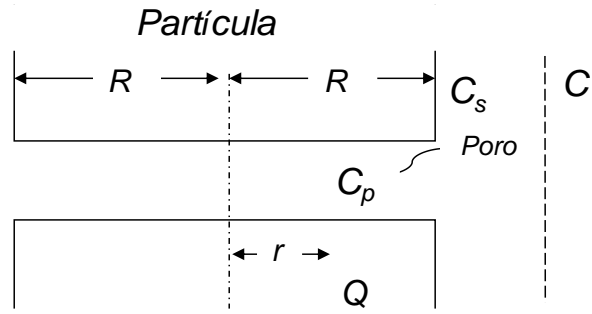


Figura 5.8. Esquema de la partícula

Fase fluida en la pastilla (poros)

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = \varepsilon_p D \nabla^2 C_p - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial Q}{\partial t} - (1 - \varepsilon_p) Q k_s \quad (5.25)$$

$$C_p(r, 0) = 0 \quad \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad D_p \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} = k_{film} (C - C_s) \quad (5.26)$$

$$D_p = \varepsilon_p D = \frac{\varepsilon_p D_c}{\tau_o} = \frac{\varepsilon_p (D_m^{-1} + D_K^{-1})^{-1}}{\tau_o} \quad (5.27)$$

$$k_{film} = \frac{D_m}{\delta} \quad (5.28)$$

donde δ es el espesor de la película. Los balances precedentes asumen que la difusión superficial es despreciable. En caso de que esto no sea así y deba ser considerada, a la difusividad D_p se le debería adicionar el término $f K D_s$, donde D_s es el coeficiente de difusión superficial, y f es un factor de corrección que involucra la porosidad y el factor de tortuosidad para la difusión superficial que no necesariamente coincide con el ε_p .

Fase sólida— Intercambio iónico y reacción superficial

$$\frac{dQ}{dt} = k C_p (Q_m - Q) - k' Q (C_B) - k_s Q \quad Q(0) = 0 \quad (5.29)$$

Fase sólida— Adsorción y reacción superficial

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 C_p - k_2 Q - k_s Q \quad Q(0) = 0 \quad (5.30)$$

Donde

$$k_1 = k Q_m \quad k_2 = \frac{k_1}{K_{ads}} \quad (5.31)$$

La ecuación (5.30) es válida para cubrimientos bajos ($Q \ll Q_m$). Este último caso (adsorción y reacción superficial) no se muestra en ejemplos de esta obra, aunque sí se ha utilizado en prácticos especiales, como en la eliminación de cloro de agua con carbón activado. Dada su aplicación en diversos procesos, y potencial empleo en trabajos futuros, se incluye aquí para su eventual consulta. Por otro lado, variaciones sobre los balances, que permiten el análisis de casos diferentes tales como reacciones irreversibles que acompañan el intercambio iónico, son posibles. Recurriendo a simplificaciones adecuadas, permiten obtener importante información respecto a la reacción, como lo muestra el ejemplo 5.3.

Simplificaciones en el diseño de reactores

La complejidad de los cálculos en el diseño de un reactor está relacionada con el número de balances dinámicos y de variables independientes involucrados. Debe tenerse en cuenta que a los balances de masa en las partículas debe agregarse el de la fase fluida en el reactor. Para evitar la resolución de la totalidad de las ecuaciones diferenciales y/o la resolución de ecuaciones diferenciales a derivadas parciales (PDEs por sus siglas en inglés), se recurre a simplificaciones o aproximaciones a la solución exacta de la pastilla. Algunas de las más frecuentemente empleadas se resumen a continuación.

a) Ecuaciones constitutivas

Ignorando la complejidad del problema simplemente se propone escribir el término de reacción química en términos de la concentración del reactivo en fase fluida. Por ejemplo, se pueden ignorar las resistencias difusivas y la presencia de dos fases, una en la fase fluida y otra inmovilizada en el sólido y simplemente proponer una expresión para la reacción química que puede tomar eferentes formas alternativas, de acuerdo a ecuaciones constitutivas, es decir de forma arbitraria, por ejemplo $r = k_{ap}C^n$. Los parámetros involucrados en las ecuaciones constitutivas, por ejemplo, en este caso k_{ap} y n , son determinados a partir del ajuste de la solución teórica a resultados experimentales. Este método simplifica mucho el modelado, sin embargo, los parámetros k_{ap} y n no tienen una relación cierta o comprobada con características del sistema y por lo tanto su valor es válido estrictamente para condiciones idénticas a las de los experimentos realizados, es riesgoso extrapolar los resultados obtenidos a condiciones de trabajo diferentes y a reactores de diferente escala.

b) Mecanismo controlante

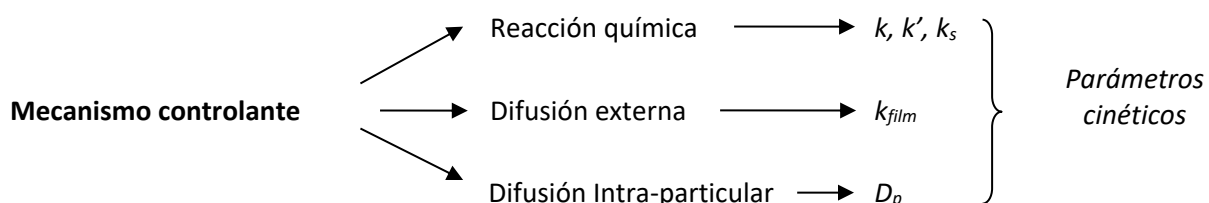


Figura 5.9. Mecanismos controlantes y parámetros cinéticos de ajuste

Asumiendo un mecanismo controlante (reacción química o las resistencias difusivas) se evalúa en cada caso los parámetros cinéticos asociados respectivamente (constantes cinéticas, o coeficientes de transferencia de masa externo, o de difusión interna).

Finalmente se puede alcanzar una conclusión sobre la validez de las suposiciones realizadas, a partir de experiencias adicionales que demuestren la dependencia esperada de estos parámetros denominados *parámetros cinéticos* con características fisico-químicas tales como la dependencia exponencial con la temperatura de la constante cinética en el caso del control de reacción química, el tamaño de la partícula en el caso del control difusivo, la velocidad de agitación en un TA o la velocidad superficial en un lecho fijo en caso de control difusivo externo, etc.

c) Otras simplificaciones

Fórmulas de aproximación lineal

Otra forma de simplificación en el diseño de reactores es utilizar fórmulas de aproximación lineal. Son aquellas que representan el balance en la partícula expresándolo en función del promedio volumétrico de concentración de reactivo

$$\bar{q} = \frac{\text{moles totales en pastilla}}{\text{volumen pastilla}} = \frac{\int_0^R q \, 4\pi r^2 dr}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad (5.32)$$

Y donde el término de acumulación en la partícula es función lineal de \bar{q} , de C, y de las derivadas de C respecto al tiempo.

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = C_1 \bar{q} + C_2 C + C_3 \frac{dC}{dt} + \dots + C_n \frac{d^n C}{dt^n} \quad (5.33)$$

La forma más simple y de uso más difundido es

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = S (q_\infty - \bar{q}) \quad (5.34)$$

Donde la diferencia entre el valor alcanzado a tiempo infinito y el valor promedio a un tiempo t es la fuerza impulsora para la acumulación de reactivo; de ahí la denominación por la que es conocida la expresión (5.34), LDF, por sus siglas en inglés (*linear driving force*). En las LDFs, K_e , definido como

$$K_e = \left(\frac{\bar{q}}{C} \right)_{t=\infty} \quad (5.35)$$

es un valor constante, independiente del tiempo y la concentración. Notar que si en 5.34 se reemplaza q_∞ por el producto $K_e C$, puede visualizarse la conexión entre los perfiles de concentración en la pastilla y en el seno del fluido C , que puede ser una función variable en el tiempo $C = C(t)$.

La condición inicial para resolver la ecuación (5.34) es, en general, $\bar{q}(0) = 0$. Sin embargo, en caso de existir una relación no lineal entre q y C a tiempo infinito y/o tener un valor inicial distinto de cero, puede recurrirse al empleo de variables de apartamiento para que, como se menciona en el Capítulo 2, pueda linealizarse la ecuación dinámica para la pastilla y simplificar la resolución de los balances. Es importante notar que, en el campo de la transformada de Laplace, la ecuación (5.34) y la (5.35) resultan en:

$$\frac{\bar{q}(s)}{C(s)} = \frac{K_e}{\tau s + 1} \quad (5.36)$$

Comparando la ecuación (5.36) con la expresión general dada para sistemas de primer orden, ecuación (2.6), puede observarse que K_e es la ganancia del sistema, y $\tau = S^{-1}$ es el tiempo característico del proceso en estudio.

De acuerdo a los conceptos sobre linealización vertidos en las Secciones 2.5 y 2.7, las expresiones (5.34) y (5.36) podrían utilizarse como una aproximación válida para sistemas no lineales siempre que los cambios en $C(t)$ sean pequeños y se reemplace el valor de K_e (5.35) por la relación equivalente en términos de apartamiento o desviación, $K_e \approx q^*_{\infty}/C^*_{\infty}$,

$$K_e \cong \frac{q_{\infty} - \bar{q}(0)}{C_{\infty} - C(0)} \quad (5.37)$$

En el caso en que haya gradientes de concentración en el interior de la pastilla, las LDFs convierten a las PDEs correspondientes a los balances en la partícula en ODEs, disminuyendo así una variable independiente de los cálculos (la espacial correspondiente a la posición dentro de la partícula). La más conocida es la introducida por Gluckauf (1955) para sistemas sin reacción o con reacción reversible (adsorción-intercambio iónico). Posteriormente se introdujo el efecto de reacción irreversible de primer orden por Kim (1989, 2008, 2009, 2013). Ver más detalles en el Apéndice 5.

Aproximación de estado estacionario en el sólido y factor de efectividad

Thiele (1939) estableció el factor de efectividad (FE) como la relación entre la velocidad promedio dentro de la partícula y la evaluada en condiciones de la superficie, asumiendo estado estacionario para los perfiles internos y que no hay caída de concentración en la película externa, lo que permite eliminar la PDE en la partícula y reemplazar en el balance del reactor el término de desaparición de reactivo por reacción química en términos de la composición en el seno del fluido. El FE es una función del módulo de Thiele ($\varphi = R [k_s (1 - \varepsilon_p) K / D_p]^{1/2}$). Weisz y Prater (1954) toman los resultados obtenidos por Thiele y proponen un método práctico para determinar la importancia relativa de la reacción y la

difusión a partir de mediciones de la velocidad de reacción observada. Si el número de $W-P=EF\varphi^2 < 1$ prevalece el control de la reacción química sobre la difusión. Este criterio definido para cinética de primer orden puede extenderse a sistemas más complejos (Bischoff, 1965). Una advertencia importante a tener en cuenta es que la aproximación en estado estacionario es adecuada para la determinación de parámetros cinéticos mediante la técnica de pulso en reactores TAD siempre que el parámetro α definido por la ecuación (5.14) sea pequeño ($\alpha < 10^{-1}$). Se menciona en esta obra la aproximación de estado estacionario para la partícula y su criterio numérico de aplicación, aun cuando no se profundice, debido a que está ausente por completo en bibliografía de grado.

Evaluación de mecanismos controlantes y parámetros cinéticos en medio infinito

Antes de introducir los balances de masa en la fase fluida de reactores, y resolver el sistema de ecuaciones dinámicas interactuante, se analizará la determinación de parámetros cinéticos en el caso de más simple análisis, el de la respuesta de la cantidad de reactivo en la pastilla cuando se expone a un escalón a la concentración de un medio infinito, es decir, se sumerge en un fluido cuya concentración pasa de tener una cantidad nula de reactivo a un valor que permanece constante, sin alterarse por la presencia del sólido. De esta manera, son únicamente los balances de masa en la partícula y en la capa estanca de fluido que la rodea los que deben resolverse.

Se toma en algunos ejemplos a continuación la reacción de intercambio iónico dada por la (5.1), como apoyo de base sobre un proceso ya estudiado en cuanto al equilibrio. Sin embargo, en esta sección el estudio se va a enfocar en la etapa transitoria previa -desde un estado inicial en que se encuentra libre del catión intercambiable hasta alcanzar éste su valor de concentración de equilibrio.

También se procede al estudio de la reacción de dealcalinización de soluciones de NaOH con resinas SAR (*Strong Acid Resins*). La reacción es muy diferente a la de intercambio iónico en medio neutro que es reversible (ver 5.1) ya que el H^+ liberado por la resina es neutralizado por el OH^- por lo que la reacción es irreversible



y se completa hasta el consumo total el reactivo limitante, es decir en este caso de medio infinito, hasta el agotamiento de los sitios activos de la resina.

Respuesta transitoria de las partículas a un escalón en la concentración del medio

Una respuesta característica de las partículas inmersas en un medio infinito cuya concentración experimenta un cambio tipo escalón, puede observarse en la Figura E5-3.1 del ejemplo 5.3. Puede ser obtenida experimentalmente en forma aproximada introduciendo una pequeña cantidad de sólido inicialmente en un medio libre de reactivo ($C(0) = 0$) en otro medio con un volumen mucho mayor y un exceso del reactivo en fase fluida, tal que la concentración del mismo prácticamente es invariante e igual a la concentración inicial C_i . Las partículas sufren un cambio similar al de un escalón en la concentración C de valor $U = C_\infty - C(0) = C_i - 0 = C_i$.

La respuesta fraccional asociada a la dinámica de las partículas Y es igual a la relación entre la cantidad total por unidad de volumen o valor medio de concentración de reactivo en la partícula a un tiempo t desde el momento en que la concentración del medio fluido se incrementa abruptamente en forma de una perturbación escalón y la concentración alcanzada a tiempo infinito \bar{q}_∞

$$Y = \frac{\bar{q}}{\bar{q}_\infty} \quad (5.39)$$

En la mayoría de los casos, la respuesta a un escalón en el medio puede asimilarse a la correspondiente a un sistema de primer orden, de acuerdo a las ecuaciones (5.34 - 5.36)

$$Y = \frac{\bar{q}}{\bar{q}_\infty} = 1 - e^{-S t} \quad (5.40)$$

La determinación experimental de \bar{q} a diferentes tiempos puede hacerse mediante distintos procedimientos según sea la naturaleza de reactivos y productos y de los elementos disponibles para seguir el avance de la reacción.

El valor de S puede determinarse a partir de la pendiente del gráfico semi-logarítmico de $1-Y$ en función del tiempo, ya que

$$\ln(1 - Y) = -St \quad (5.41)$$

Es interesante observar que, aunque el valor de S obtenido para una determinada experiencia es único, pueden atribuírsele distintos significados según se considere la existencia de un mecanismo controlante, o eventualmente una combinación de ellos, que intervengan. Para determinar cuál de todos los significados es el más probable, se analiza la relación de S con distintos parámetros cinéticos correspondientes en cada caso.

Reacción química como mecanismo controlante

Cuando la única reacción es la de intercambio en la superficie (k, k' no nulos; no hay reacción irreversible en la superficie, $k_s = 0$), la concentración en los poros C_p es igual a la concentración en el seno del fluido C por haberse asumido que la difusión es rápida en relación a la reacción de intercambio en la superficie, los perfiles de concentración son planos, como se indica en la Figura 5.10.

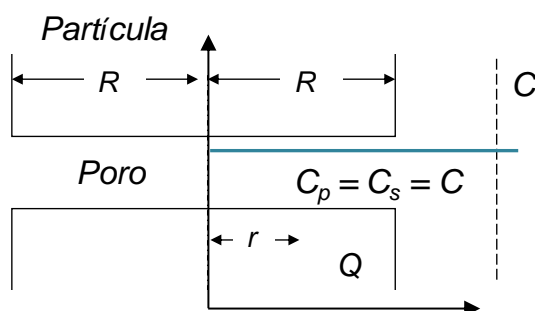


Figura 5.10. Esquema correspondiente a la reacción química como mecanismo controlante

Tanto C como Q son valores invariantes a lo largo del eje radial, y su variación en el tiempo puede determinarse a partir de la ecuación (5.29), la cual resulta, para $Q/C \gg 1$, en el caso de la reacción de intercambio dada por la (5.1) igual a la LDF (Boyd *et al.*, 1947):

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = S (K_e C - \bar{q}) \quad (5.42)$$

donde K_e está definido por la ecuación (5.35), y la relación entre la velocidad S y los parámetros cinéticos, resulta:

$$S = kC + k' C_{H^+} = \tau_k^{-1} \quad (5.43)$$

S es proporcional a las constantes de velocidad k y k' , y es la inversa de la constante de tiempo característica de la cinética de reacción τ_k . La integración de 5.42 considerando que $C = C_i = C_\infty =$ constante, resulta igual a la ecuación (5.40) donde q_∞ es el valor de equilibrio $q^* = K_e C$.

En el caso de la reacción de dealcalinización la concentración de protones es nula, $S = k C$, y el valor de q_∞ es igual a q_m , en caso que la resina se encuentre completamente regenerada al inicio de la experiencia.

Difusión en el film como mecanismo controlante

En este caso el paso limitante es la difusión en el film, por lo tanto dentro de la partícula la relación entre Q y C_p es la del equilibrio y $C_p = C_s$; es decir $Q = K C_s$ y $q = K_e C_s$. Para el caso de la reacción de intercambio dada por (5.1), los moles de Na^+ que atraviesan la capa límite por unidad de tiempo y de volumen de la partícula se pueden expresar como:

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{a\text{film}} (C - C_s) \quad (5.44)$$

donde

$$k_{a\text{film}} = 3k_{\text{film}} / R \quad (5.45)$$

Reemplazado C_s en la (5.44) por q/K_e , y reordenando, se llega a una expresión igual a la (5.42), con

$$S = 3D_m / \delta R K_e = \tau_{\text{film}}^{-1} \quad \rightarrow \quad S = k_{a\text{film}} / K_e = \tau_{\text{film}}^{-1} \quad (5.46)$$

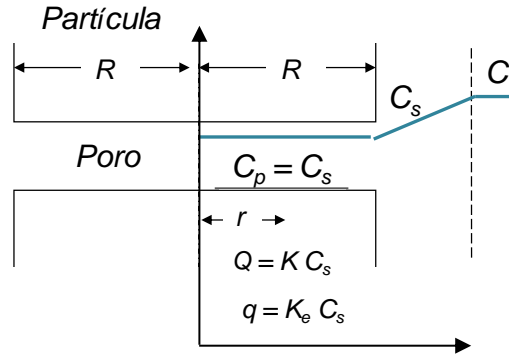


Figura 5.11. Esquema simplificado correspondiente a la difusión externa como mecanismo controlante

Notar que otra de las expresiones más comunes para k_{afilm} es igual a $k_m a_p$, siendo a_p la relación entre el área externa y el volumen de las partículas ($3/R$ en el caso de una esfera).

En el caso de la reacción de dealcalinización, las expresiones indicadas son válidas, pero reemplazando a K_e por la expresión aproximada de acuerdo a la ecuación (5.37), con $q_\infty = q_m$, y la difusión en la capa límite debe calcularse de acuerdo a la ecuación de Nernst

$$D_N = \frac{2D_{Na^+} D_{OH^-}}{D_{Na^+} + D_{OH^-}} \quad (5.47)$$

Difusión intrapartícula como mecanismo controlante

Asumir que la difusión en el interior de la partícula es el mecanismo controlante implica considerar que k y k' son mucho mayores que la velocidad de difusión. Entonces, en cualquier posición en el interior, la relación entre Q y C_p es la que corresponde al equilibrio ($Q = K C_p$). Además, dado que C_s es igual a C , ya no es válida la condición de contorno en el borde de la pastilla de la ecuación (5.26). Una aproximación por LDF para el sistema resultante al reemplazar en las ecuaciones (5.25 - 5.26) el valor de q en equilibrio, y la condición de contorno por $Q(R, t) = K C$, es

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{ain} (C_s - \bar{C}_p) \quad (5.48)$$

donde

$$k_{ain} = \frac{15 D_p}{R_p^2} \quad (5.49)$$

Reemplazando \bar{C}_p en la (5.48) por q/K_e , y considerando que $C_s = C$, se llega a una expresión igual a la (5.42), con

$$S = \frac{15 D_p}{R^2 K_e} = \tau_{in}^{-1} \quad \rightarrow \quad S = k_{ain} / K_e = \tau_{in}^{-1} \quad (5.50)$$

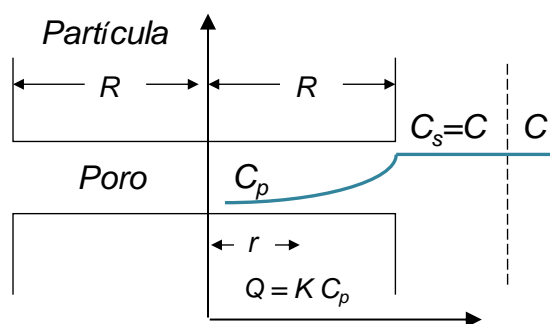


Figura 5.12. Esquema simplificado correspondiente a la difusión interna como mecanismo controlante

El análisis para reacciones con reacción irreversible como la dealcalinización es más complejo, arrojando soluciones similares aunque con cambio de significado para algunos parámetros. K_e debe ser reemplazada por la relación Q_m/C para $CVf > q \cdot Vp$.

Difusión externa e interna combinadas

En este caso la resistencia difusiva total (k_a^{-1}) corresponde a la equivalente a etapas en serie, la difusión externa y la interna (ver Apéndice 5)

$$k_a^{-1} = k_{a_{int}}^{-1} + k_{a_f}^{-1} \quad (5.51)$$

Y el tiempo total asociado a las resistencias difusivas es la suma

$$\tau_d = \tau_{film} + \tau_{in} \quad (5.52)$$

$$\tau_d = ka^{-1} = K_e k_a^{-1} \quad (5.53)$$

La constante de tiempo τ_d es igual al producto de una resistencia $-k_a^{-1}$, la resistencia difusiva a la transferencia de masa total— por una capacidad.

A partir de aquí el valor de τ_d se representará mediante la igualdad $\tau_d = ka^{-1}$ deliberadamente, ya que ka^{-1} frecuentemente es confundida con k_a^{-1} , siendo el significado de ambas diferente. Mientras k_a tiene una dependencia muy débil con la temperatura, ka depende exponencialmente, ya que K_e es proporcional a la constante de equilibrio, y esta tiene una dependencia con T de acuerdo a la ecuación de Van't Hoff.

Comprobación de suposiciones

Luego de establecida la relación entre S y los parámetros cinéticos, se determina la viabilidad de las distintas suposiciones observando la dependencia de éstos con variables operativas. Por ejemplo, si experiencias idénticas a excepción del tamaño de las partículas dan resultados coincidentes (lo que

indica control por reacción química); o si variando en los ensayos factores que modifiquen el espesor de capa límite (flujo, velocidad de agitación) se obtuvieran resultados disímiles (lo que indica que el control difusivo en el film es posible, aunque debería confirmarse con experiencias adicionales).

A continuación se muestra un ensayo de aproximación a condiciones de medio infinito, en que el cambio en la concentración del fluido se asemeja a un escalón.

Ej. 5-3 Reacción de dealcalinización

Motivación: Estudiar los factores cinéticos que gobiernan una reacción de aplicación industrial, que está además relacionada con proceso de particular interés en la planta, la obtención de agua bidestilada por pasaje de agua destilada por lecho mixto.

La Figura E5-3.1 muestra los resultados obtenidos para la reacción



Un volumen de 5 ml de resina SAR en forma protónica es agregado a 500 ml de solución de NaOH 0.05 N en TAD de laboratorio con agitación magnética.

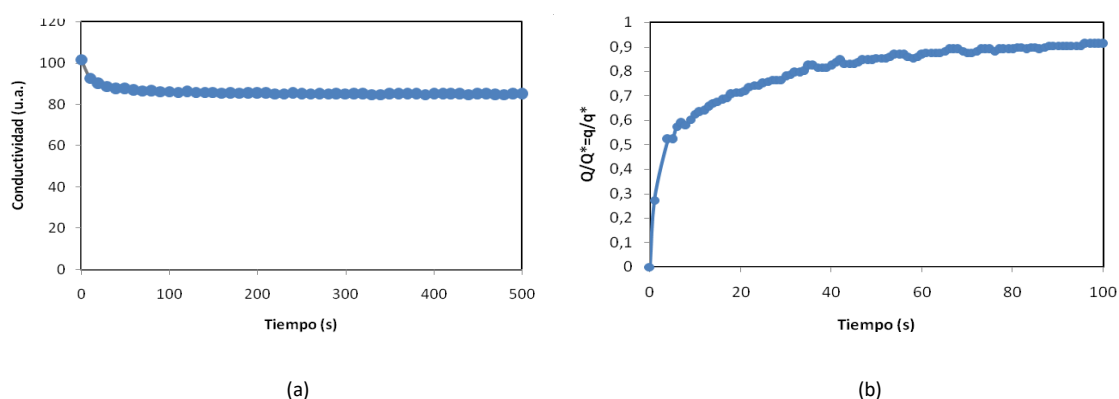


Figura E5-3.1. Cambio quasi-escalón en la concentración del fluido (a)
Respuesta fraccional en la concentración de la partícula (b)

En la Figura E5-3.1 (a) se observa el cambio en la conductividad obtenido cuando la concentración del medio se modificó de acuerdo a un cambio escalón aproximadamente, pasando de 0 a 0.05N.

El valor medio de q se determinada a partir del balance de masa,

$$q = \frac{(C_i - C)V_f}{V_p} \quad (\text{E-3.1})$$

Para el cálculo de Y , y dado que se verifica una relación lineal entre la conductividad y la concentración, puede recurrirse a la igualdad

$$Y = \frac{\bar{q}}{q_{\infty}} = \frac{(C_i - C)}{(C_i - C_{\infty})} = \frac{(k_i - k)}{(k_i - k_{\infty})} \quad (\text{E-3.2})$$

La respuesta fraccional Y presenta una forma acorde a la Ecuación (5.39) para medio infinito.

La gráfica de $\ln(1-Y) = \ln(C-C_{\infty}) - \ln(C_i - C_{\infty})$ en función del tiempo presenta las características lineales esperadas, con irregularidades a tiempos muy pequeños y desviaciones de la tendencia mostrada en la Figura E5-3.2 para tiempos mayores a 60 s, que fueron descartados (ver Método C en Capítulo 2).

El ajuste lineal es aceptable, con $S = 0.023 \text{ s}^{-1}$. Esto equivale a un tiempo τ para la reacción y la difusión en la partícula de 43.5 segundos.

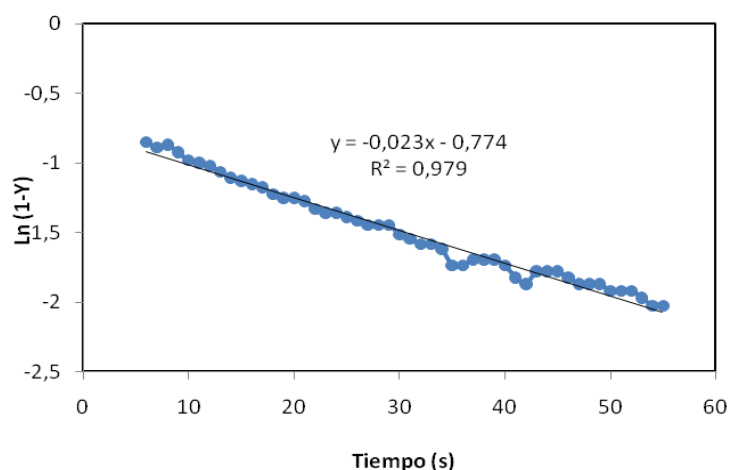


Figura E5-3.2. Respuesta característica para la dealcalinización

El significado de la pendiente del gráfico (S), depende de cuál haya sido el mecanismo controlante.

Conocimientos adquiridos

Es un ejemplo perfecto para diferenciar entre formulismo y mecanismo. La fórmula empleada en los tres casos es la misma, y sin embargo, los mecanismos propuestos son distintos.

Una única experiencia puede ser interpretada de diferentes formas, y diferentes modelos pueden ser justificados con un buen ajuste entre resultados experimentales y curvas teóricas.

Si bien de los resultados de esta única experiencia no se puede aseverar que un mecanismo controlante propuesto sea el correcto, permite asegurar que la dinámica de la pastilla no es despreciable, tiene un tiempo característico de casi un minuto.

Experiencias posteriores, repetidas para distintos tamaños de partícula, dieron diferentes resultados; por lo tanto, no hay un control absoluto de la reacción química. Experiencias con

distintas velocidades de agitación y tamaños del agitador dieron también diferentes resultados, lo que indica que no controla la difusión interna únicamente. Puede asegurarse que el efecto de la resistencia difusiva externa es significativo, sin embargo no puede asegurarse que la reacción química y la difusión interna no afecten en cierta medida la dinámica global.

5.6. Resistencia a la transferencia de masa en sólidos porosos: estudios con reactores de mezclado ideal

Previamente se analizó el caso más simple para determinar parámetros cinéticos que determinan la dinámica de la reacción acompañada de difusión, aquél en que la pastilla no modifica la concentración de su entorno. Se analizarán en adelante casos en que los balances del sólido interactúan con la fase fluida en reactores heterogéneos operados isotérmicamente.

Reactor libre de gradientes con partículas suspendidas operado por lotes

Los balances de masa en la fase fluida en el reactor y en las partículas son:

$$V_f \frac{dC_f}{dt} = -V_p \frac{d\bar{q}}{dt} \quad (5.54)$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = ka (K_e C - \bar{q}) \quad (5.55)$$

La solución es

$$\frac{C(t)}{C_i} = F_r (1 + \alpha e^{-t/(ka^{-1}*F_r)}) \quad (5.56)$$

$$F_r = \frac{C_\infty}{C_0} = \frac{1}{1 + \alpha} \quad \alpha = \frac{V_s K_e}{V_f} \quad (5.57)$$

$$\ln \left(\frac{C - C_\infty}{C_\infty} \right) = \ln \alpha - t \left(\frac{ka^{-1}}{1 + \alpha} \right) \quad (5.58)$$

$$\tau = \frac{ka^{-1}}{1 + \alpha} = \frac{k_a^{-1} K_e}{1 + \alpha} \quad (5.59)$$

El tiempo característico del proceso τ es menor que el asociado a la difusión $\tau_d = ka^{-1}$, y disminuye con el valor de α de acuerdo a la ecuación (5.59).

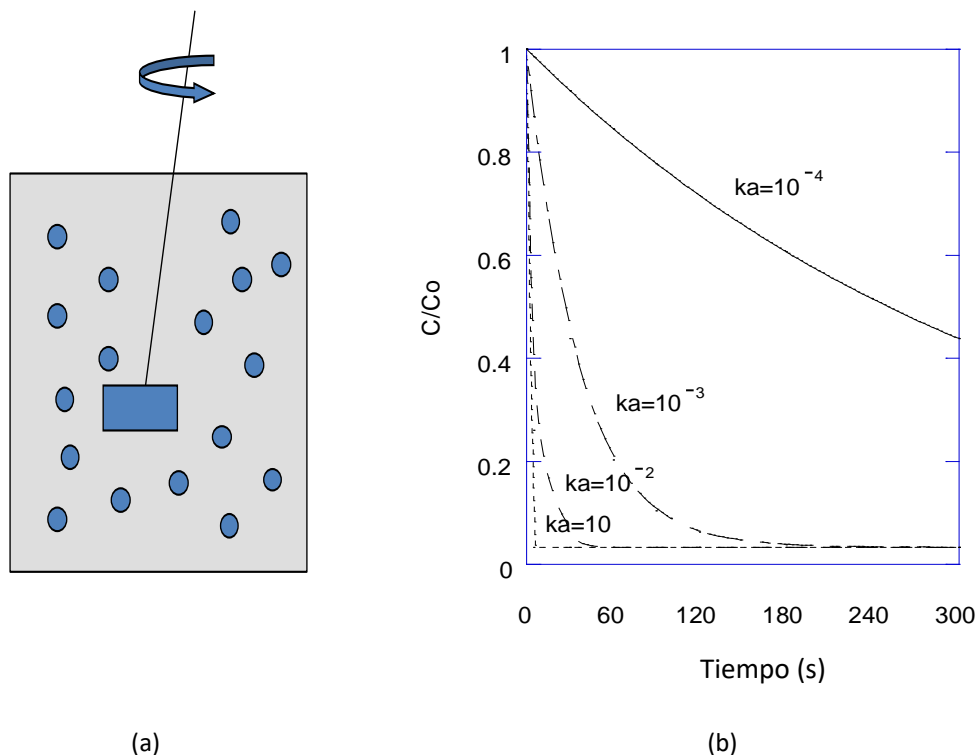


Figura 5.13 (a) Esquema del reactor. (b) Efecto del parámetro ka en la respuesta transitoria del reactor ante un pulso. Estimaciones teóricas para $\alpha = 30$

Ej. 5-4 Reactor con agitación por inyección de aire

Motivación: Estudiar los factores cinéticos que determinan la eficiencia de columnas ablandadoras utilizadas en la planta para optimizar su operación.

Condiciones de operación

Volumen de resina: 1.24L; Volumen libre del reactor: 6L; Volumen inyectado de solución de CaCl_2 0.0866M: 0.05 L; $C_0 = 0.014 \text{ eq/L}$ ó dureza 700ppm T: 15°C.

Valores obtenidos

A partir de la curva $\ln (C - C_\infty)/C_\infty$ vs t , el valor de τ es igual a 48 segundos en la primera inyección y 64 segundos en la segunda. Esta diferencia puede explicarse de distintas maneras. Una de ellas es por apartamientos de la linealidad que modifican el valor de K_e según se analiza a continuación

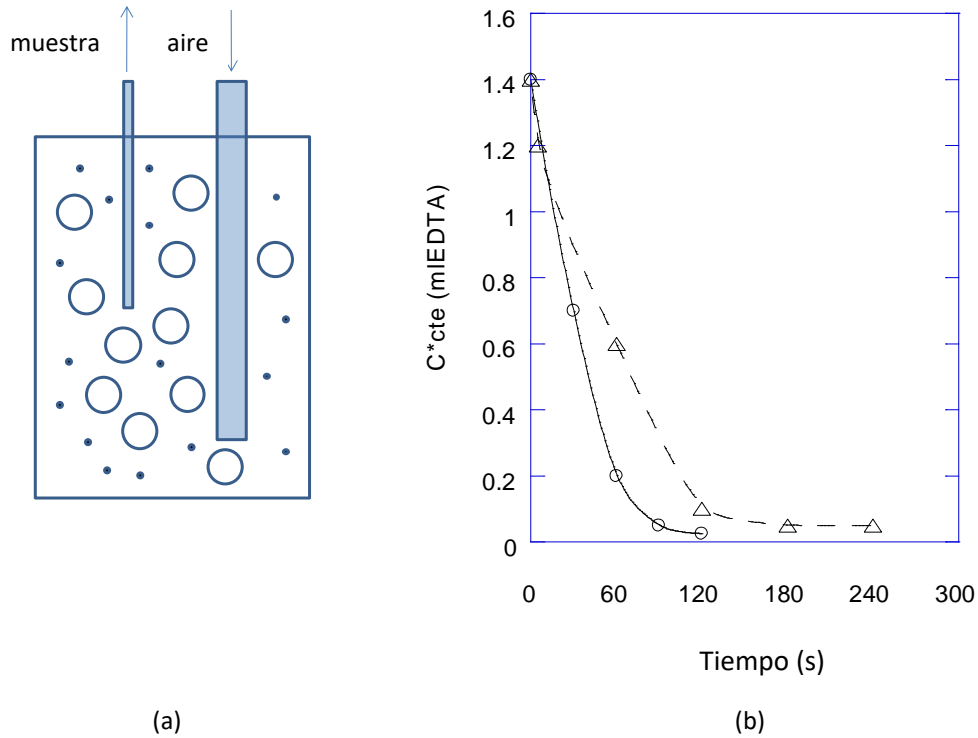
Resultados experimentales para inyecciones sucesivas de CaCl_2


Figura E5-4.1. (a) Esquema del sistema utilizado. (b) Evolución de la concentración de Ca^{++} en función del tiempo después de la inyección de una solución de CaCl_2 en el reactor heterogéneo operado por lotes.

Significado de parámetros para inyecciones múltiples (condiciones iniciales no nulas)

$$V_f \frac{dC_f}{dt} = -V_p \frac{d\bar{q}}{dt}$$

$$C_f(t=0) = g \neq 0$$

$$\frac{dC_f(0)}{dt} = 0 = -V_p \frac{d\bar{q}(0)}{dt}$$

$$C_f(0) = g$$

$$V_f \frac{d(C_f - C_f(0))}{dt} = -V_p \frac{d(\bar{q} - \bar{q}(0))}{dt};$$

$$(C_f(t=0) - C_f(0)) = g - g = 0$$

$$V_f \frac{dC_f^*}{dt} = -V_p \frac{d\bar{q}^*}{dt};$$

$$C_f^*(0) = 0$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = ka(K_e C - \bar{q})$$

$$\bar{q}(0) = \bar{q}^{\text{equilibrio}}(C_f(0))$$

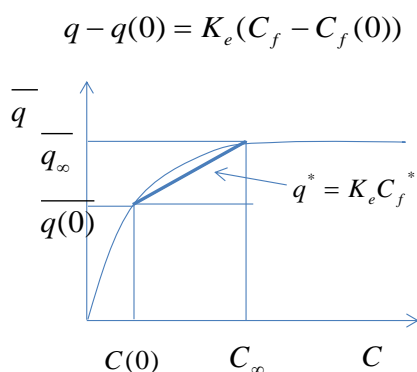
$$\frac{d\bar{q}(0)}{dt} = 0 = ka(K_e C_f(0) - \bar{q}(0))$$

$$\bar{q}(0) = \bar{q}^{\text{equilibrio}}(C_f(0))$$

$$\frac{d\bar{q}^*}{dt} = ka(K_e C_f^* - \bar{q}^*)$$

$$\bar{q}^*(0) = 0$$

Tener en cuenta que:



Puede observarse que el valor de K_e linealizado según la ecuación (5.37) es más bajo para la segunda inyección que para la primera, la cual tiene valores iniciales nulos, ya que el valor de referencia es el origen.

Conocimientos adquiridos

-Se obtienen datos precisos –no existentes en bibliografía– para el tiempo asociado al intercambio con resistencia difusiva a la transferencia de masa para el ablandamiento de agua de red a temperatura ambiente.

La diferencia en la respuesta fraccional entre la primera y la segunda inyección puede asociarse a alinealidades, sin embargo también a que no se haya alcanzado un grado de mezcla perfecto y/o a cambios producidos por la toma de muestras. Estos son inconvenientes importantes de los reactores batch (Weekman, 1974).

Además notar que en este caso un exceso de sólido representa una mala sensibilidad paramétrica para la determinación de α según el método aplicado en el Ej. 5-1. En este caso el valor de α se determinó alternativamente a partir del valor al origen del gráfico semilogarítmico del Ej. 5-2.

Todos estos inconvenientes se toman en cuenta, son advertencia y sirven de guía para la selección de las condiciones de trabajo adecuadas en el Ej. 5-6, con el reactor tipo Carberry.

Reactor libre de gradientes con partículas porosas continuo

En este caso se analizará la dinámica de reactores libres de gradientes con partículas suspendidas. Los resultados obtenidos serán útiles para su aplicación con experiencias empleando reactores CCSTRs, lechos fijos diferenciales y fluidizados.

Las suposiciones efectuadas son: reacción reversible, $k, k' \gg$ difusión poros, equilibrio lineal $Q=KC$, k_s , $D_s=0$.

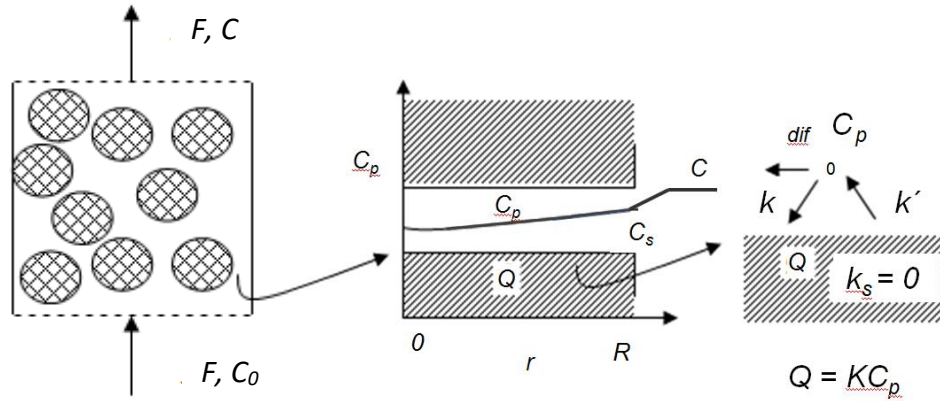


Figura 5.14: Reactor de mezcla perfecta en el fluido y partículas catalíticas porosas

Balances de masa en el fluido y en la partícula (fórmula de aproximación lineal)

$$V_f \frac{dC}{dt} = FC_0 - FC - V_p \frac{d\bar{q}}{dt}; \quad C(0) = 0 \quad (5.60)$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = ka(K_e C - \bar{q}) \quad \bar{q}(0) = 0 \quad (5.61)$$

La respuesta en la concentración en el reactor para un escalón de concentración C_0 depende de tres parámetros: la constante de tiempo difusiva, el tiempo de mezcla, y el tiempo asociado a la capacidad del sólido; la suma de estos dos últimos es igual al tiempo de equilibrio o de saturación.

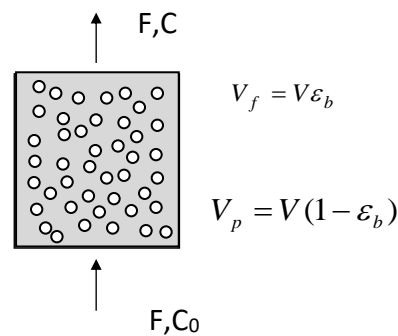


Figura 5.15. Reactor de mezcla perfecta en el fluido y partículas catalíticas porosas: reactores catalíticos TA continuos y lechos fijos diferenciales

El sistema de ecuaciones (5.42) y (5.43) se resuelve fácilmente recurriendo a la transformada de Laplace,

$$C(t) = L^{-1}\{G(s)C_0(s)\} \quad (5.62)$$

$$G(s) = \frac{C(s)}{C_0(s)} = \frac{\tau_d s + 1}{\tau_f \tau_d s^2 + (\tau_f + \tau_p + \tau_d)s + 1} \quad (5.63)$$

$$\tau_d = ka^{-1} \quad \tau_f = \frac{V_f}{F} \quad \tau_p = \frac{V_p K_e}{F} \quad \tau_e = \tau_f + \tau_p = \frac{V_f(1 + \alpha)}{F} \quad (5.64)$$

La solución $C(t)$ puede ser obtenida para cualquier tipo de perturbación C_0 en la concentración en el ingreso al reactor.

TAD: caso límite de la respuesta de un TAC para $F \rightarrow 0$

En los ejemplos anteriores se ha destacado la conveniencia de trabajar con reactores TAC por asegurar, entre otras ventajas, la confirmación de una mezcla perfecta, mediante la técnica de DTR (Weekman, 1974). Se demuestra a continuación que un TA continuo con un caudal lo suficientemente bajo tiene una respuesta inicial correspondiente a un TAD.

La Figura 5.16 muestra simulaciones realizadas a partir de (5.44) para diferentes valores de τ_e . La respuesta inicial (ampliada en el ángulo superior derecho) corresponde al ensayo dinámico realizado en un TAD para la determinación de los parámetros cinéticos, en este caso $ka^{-1} = \tau = \tau_d(1 + \alpha)$.

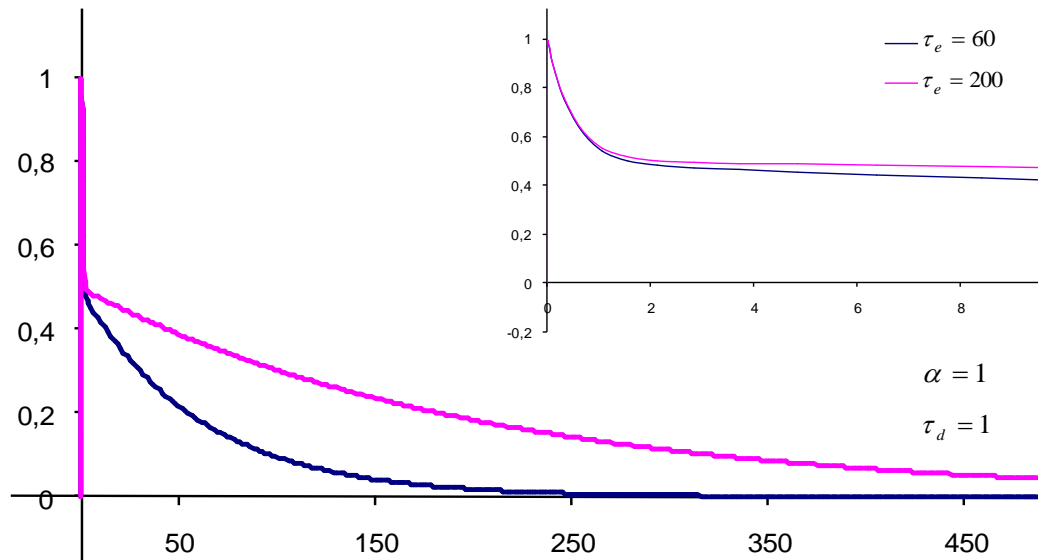


Figura 5.16. Respuesta de un reactor TAC con $\tau_d / \tau_e \ll 1$

Pasado un período corto el sistema se comporta como si tuviera una difusión instantánea, y la forma de la curva corresponde a un sistema de primer orden con una constante igual a τ_e .

Cuando el valor de α es cercano o mayor a la unidad y la relación entre las constante de tiempo características para los procesos que ocurren principalmente en el período inicial y el final, es decir $\tau / \tau_e = \tau_d / (1 + \alpha) \tau_e$, es suficientemente bajo, por ejemplo $2.5 \cdot 10^{-3}$, la respuesta inicial del TAC coincidirá con la de un TAD. Para alcanzar estas condiciones, deberán elegirse con sumo cuidado las condiciones de operación en las experiencias realizadas para determinar los parámetros dinámicos.

A continuación se muestran dos ejemplos prácticos en que TACs catalíticos con diferentes arreglos internos para el soporte de las partículas son empleados en técnicas de pulso para la determinación de resistencias difusivas. La reacción es de intercambio iónico acompañada de reacción irreversible.

Ej.5-5 Reactor piloto TAC catalítico tipo Robinson-Mahoney (canasta fija)

Motivación:

- Construcción y mejoras del reactor TAC heterogéneo para su uso con motivos didácticos (no existía antes). Distintas cohortes de alumnos participaron en la construcción o mejora del reactor heterogéneo inclusive en la construcción del soporte que lo contiene junto con el sistema de agitación: motor trifásico, regulado electrónico de velocidad, etc.

- Empleo de un reactor diseñado para el estudio de reacciones heterogéneas.

Equipo experimental

- Reactor heterogéneo RM
- Conductímetro Sper con sistema de adquisición de datos y PC
- Resina Purolite (regenerada en su forma protónica)
- Solución de NaOH de concentraciones 10 M
- Agua desmineralizada.
- Balanza analítica
- Jeringa (50 ml) y aguja
- Probeta 50 ml
- Tacómetro digital

Tabla E5-5: Datos experimentales

Vr (ml):	100
VL (ml):	7800
N(rpm):	500
F(l/h):	18
Ciny (M):	10
Viny(ml):	2
tiny (s):	2
T(°C):	15
$\Delta T(^{\circ}\text{C})$:	<0.5

Los detalles del reactor y el esquema tecnológico pueden observarse en el Ejemplo 4-3.

Procedimiento

Se registra la conductividad a la salida del reactor luego de la inyección abrupta de NaOH en la corriente de agua ingresante por la parte central inferior del reactor.

Resultados

La respuesta del reactor para las condiciones de reacción resumidas en la Tabla E5-5 puede verse en la Figura E5-5.1

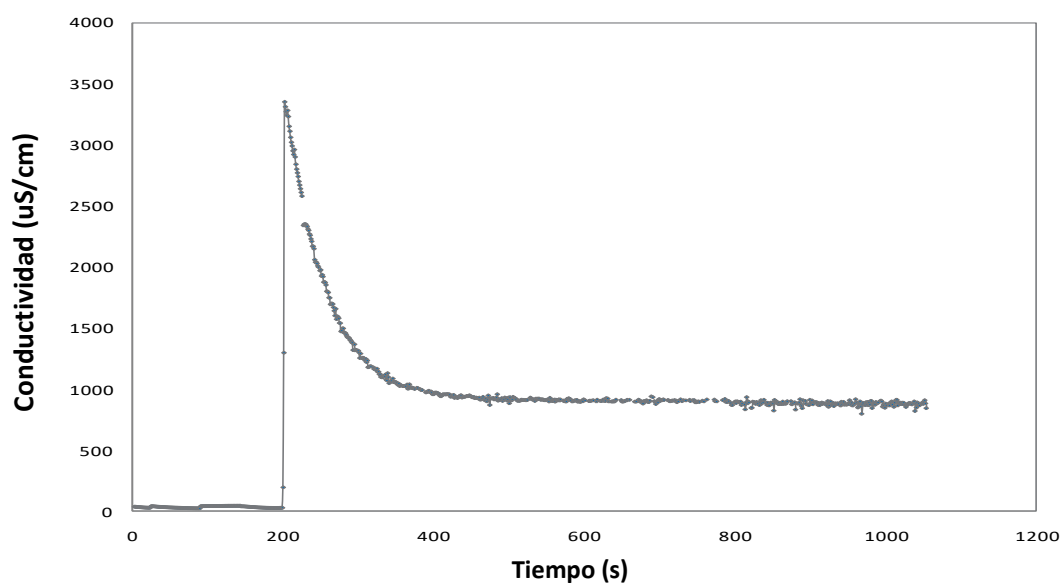


Figura E5-5.1. Respuesta a un pulso de reactivo en TAC catalítico de canasta fija

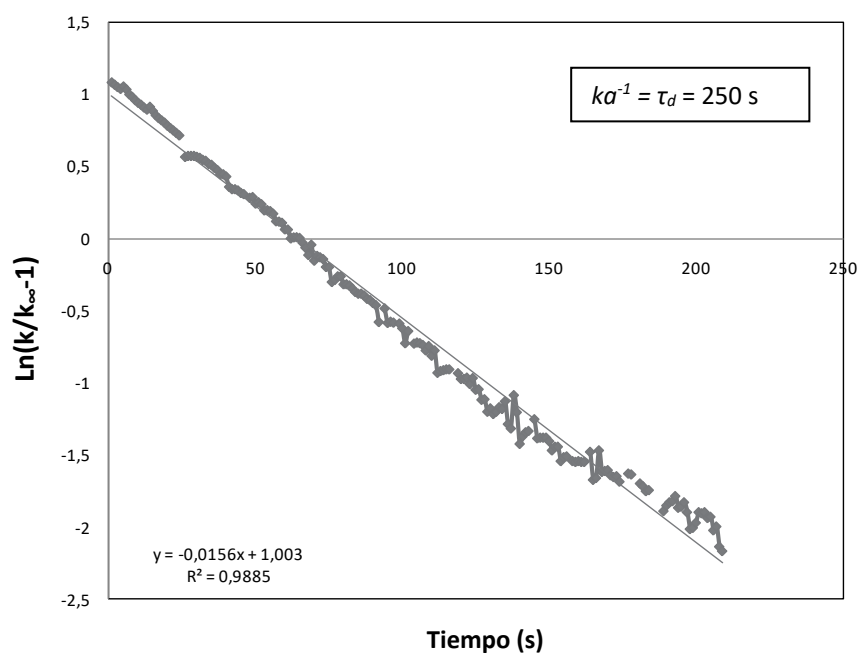


Figura E5-5.2. Curva característica para la determinación de ka

Los valores iniciales y finales de concentración correspondieron a los valores esperados, 0.016 y $4.5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ respectivamente, de acuerdo a las curvas de calibración del conductímetro con soluciones de NaOH previamente determinadas.

El tiempo característico τ , igual a la inversa de la pendiente del gráfico $\ln C$ vs tiempo ($1.6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), es de 64 s; y α , evaluada a partir del valor en el origen (1.003), es 2.72. El tiempo asociado a las resistencias difusivas es $\tau_d = \tau(1 + \alpha) = 240 \text{ s}$.

Puede calcularse, a partir de α y de los valores de el volumen de partículas contenido en el reactor y el volumen fluido, $K_e = 590$. Por lo tanto, el valor de $k_d = K_e / \tau_d = 2.5 \text{ s}^{-1}$; y k_{film} , si se toma $R = 310^{-4} \text{ m}$ para las partículas resulta $k_{film} = 3 k_d / R = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$.

Conocimientos adquiridos

La experiencia confirmó que la respuesta inicial de un TAC puede utilizarse con un análisis y tratamiento de datos idéntico al de un TAD, con la ventaja de ser éste mucho más simple que el desarrollo teórico del sistema continuo.

Se comprobó experimentalmente que la información obtenida a partir de un TAC con un caudal suficientemente bajo corresponde a un TAD inicialmente, mientras que la parte final puede ser utilizada como verificación de la mezcla ideal. Esta práctica no es usual y es sumamente provechosa tanto en lo práctico como en lo teórico, en que se visualiza claramente cómo podemos evitar la superposición de efectos de procesos de dinámica diferente eligiendo adecuadamente las condiciones de operación y seleccionando con criterio los puntos experimentales a analizar.

En pocas palabras, se vio un ejemplo de en qué escala de tiempo se estudian los diferentes procesos. En este caso a tiempo inicial prevalece la difusión de la partícula y a tiempos mayores el tipo de mezcla.

Experimentalmente es común intuitivamente aceptar que si tomamos muestras de un reactor y se devuelve una misma cantidad de volumen de diluyente no estamos alterando el resultado de la experiencia y esto permite mantener un volumen constante. Si esto se hace como en el esquema del Ej. 5-5 con un muy pequeño caudal y la toma exterior al reactor contamos además con ventajas operativas: la celda está aislada eléctricamente del reactor del regulador de velocidad cosa que no se puede evitar en un TAD.

El valor de k_{film} es acorde al determinado en experiencias similares con reactores RM, lo que apoya la suposición de que el control es difusivo en el film exterior.

Ej. 5-6 Reactor piloto TAC catalítico tipo Carberry (soporte-turbina)

Motivación:

- Intento de mejora del sistema de agitación en relación del reactor Robinson-Mahoney.

- Verificar si la modificación en la geometría del sistema de agitación y la velocidad del rotor (N), arroja resultados diferentes en el cálculo de ka , con respecto al ejemplo anterior empleado en la planta (de canasta fija).

- Calibración del conductímetro con conexión con tarjeta adquisidora de datos de PC en la Planta y redacción de Manual de uso rápido del mismo.

Equipo experimental

Idéntico al utilizado en el Ejemplo E5-5, a excepción del arreglo interno del reactor, tipo Carberry.

Detalles del reactor y diagrama tecnológico pueden observarse en el Ejemplo E4.4.

Tabla E5-6: Datos experimentales

Vr (ml):	26.6
VL (ml):	7840
N(rpm):	140
Ciny (M):	10
Viny(ml):	2
tiny (s):	2

Resultados

La respuesta del reactor para las condiciones de reacción resumidas en la Tabla E5-6 puede verse en la Figura E5-6.1.

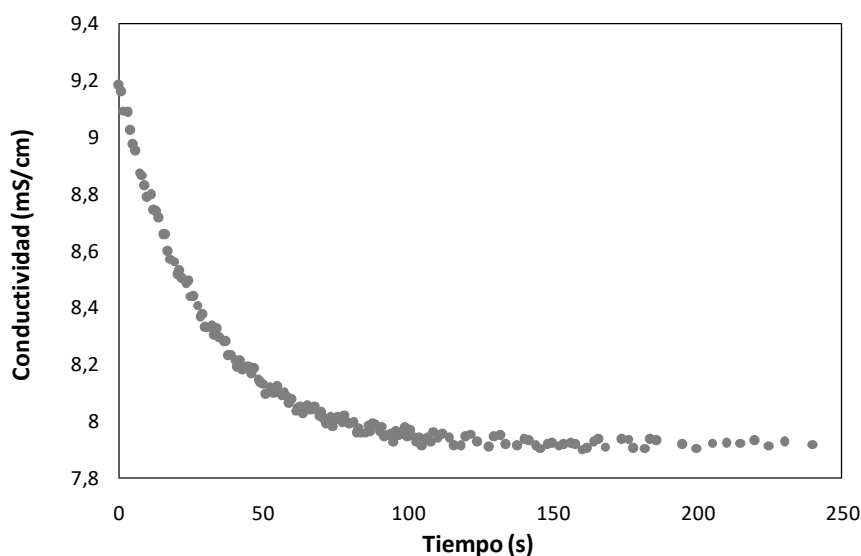


Figura E5-6.1. Respuesta a un pulso de reactivo en TAC catalítico de soporte-turbina

Los valores iniciales y finales de concentración correspondieron a los valores esperados, 0.04 y 0.036 N respectivamente, de acuerdo a las curvas de calibración del conductímetro con soluciones de NaOH previamente determinadas.

El tiempo característico τ , igual a la inversa de la pendiente del gráfico $\ln C$ vs tiempo ($3.4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), es de 29.4 s; y α , evaluada a partir del valor en el origen (1.828), es 0.16. El tiempo asociado a las resistencias difusivas es $\tau_d = \tau(1 + \alpha) = 34 \text{ s}$.

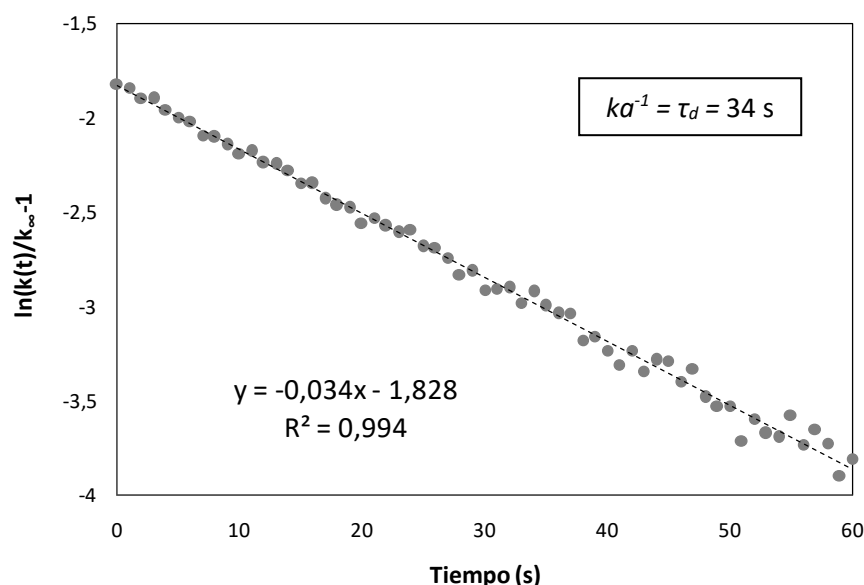


Figura E5-6.2. Curva característica para la determinación de ka
Velocidad de agitación 140 RPM

Puede calcularse, a partir de α y de los valores de el volumen de partículas contenido en el reactor y el volumen fluido, $K_e = 74$. Por lo tanto, el valor de $k_a = K_e / \tau_d = 0.46 \text{ s}^{-1}$; y k_{film} , si se toma $R = 310^{-4} \text{ m}$ para las partículas resulta $k_{film} = 3 k_a / R = 2.17 \cdot 10^{-4} \text{ ms}^{-1}$.

El armado de las paletas de la turbina que a su vez son soportes del catalizador con mallas de acero inoxidable requirió de una especial atención.

Conocimientos adquiridos

El valor de ka^{-1} es menor que el obtenido en el Robinson-Mahoney (Ej 5.5), inclusive a pesar de que la velocidad de agitación en este ensayo es menor. Sin embargo, es mucho mayor que el obtenido en lechos fijos (ver sección próxima), contrariando la suposición generalizada de que en un reactor agitado fácilmente se puede eliminar la resistencia difusiva en la película externa. Si bien esto ya fue afirmado por Cadwell (1982), esta suposición actualmente es aceptada *a priori*, sin ser en la mayoría de los casos, confirmada.

Lechos fijos con flujo pistón - Determinación experimental de ka^{-1}

Para sistemas con equilibrio lineal los balances de masa en la fase fluida y en la sólida de un lecho fijo son:

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t} \right) = \left(D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - \left(u \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \frac{\partial q}{\partial t} \right) \quad (5.65)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = ka(q^* - \bar{q}) \quad (5.66)$$

$$\text{Donde } u = F / (A_b \varepsilon_b), \quad (5.67)$$

Si se asume flujo pistón, la solución para la curva de traspaso aproximada de Klinkenberg es

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\sqrt{\tau} - \sqrt{\xi} + \frac{1}{8\sqrt{\tau}} + \frac{1}{8\sqrt{\xi}} \right) \right] \quad (5.68)$$

$$\tau_K = ka \left(t - \frac{L}{u} \right) \quad \xi = \frac{kaK_e L}{u} \left(\frac{1 - \varepsilon_b}{\varepsilon_b} \right) \quad (5.69)$$

El error en la determinación de C/C_0 es inferior al 0.6 % para $\xi > 2$. Las equivalencias entre las variables adimensionales τ y ξ con los parámetros característicos del sistema son:

$$\tau_K = ka (t - V\varepsilon_b / F); \quad \xi = kaK(1 - \varepsilon_b)V / F = ka (A - V\varepsilon_b / F) \quad (5.70)$$

$$\tau_K = ka A(t / A - \tau_f / A); \quad \xi = kaA(1 - \tau_f / A) \cong kaA \quad (5.71)$$

$$\text{Donde } A = \Theta_{SAT} = \tau_e = \tau_f + \tau_p \quad (5.72)$$

La Figura 5.17 muestra más curvas de respuesta de un lecho fijo ante un cambio escalón en la concentración en función del tiempo adimensional $\tau = t / \tau_e$, con la relación $\xi^{-1} = ka^{-1} / \tau_e$. La relación entre el tiempo adimensional, τ , y el de Klinkenberg, τ_K , es $\tau = \tau_K / \xi$.

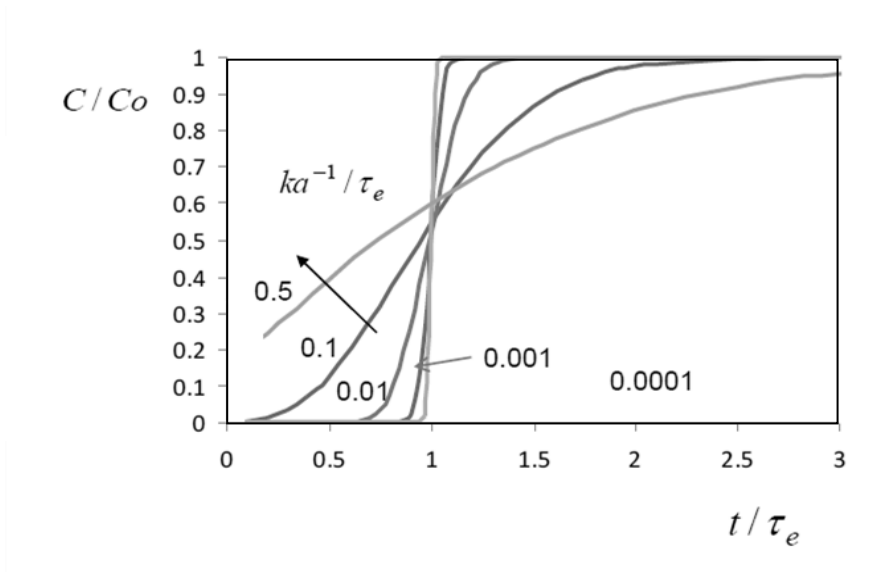


Figura 5.17. Solución de Klinkenberg para lecho fijo

Los motivos posibles por los cuales la curva de saturación de un lecho fijo se aparta de la respuesta correspondiente a una separación ideal (escalón) son posibles apartamientos del flujo pistón o la

presencia de resistencias difusivas. Por lo tanto, la determinación de resistencias difusivas empleando la suposición de flujo pistón (dispersión axial $D_L = 0$; $n \rightarrow \infty$) para lechos fijos, atribuye cualquier posible desviación a limitaciones en la velocidad de transferencia de masa, y conduce a la estimación del valor mínimo de ka .

Ej. 5-7 (a) Determinación de resistencias difusivas en lechos fijos escala laboratorio

Motivación:

La determinación experimental de ka^{-1} en lechos fijos asumiendo flujo pistón permite estimar el valor máximo de las resistencias difusivas en columnas rellenas.

Equipo experimental

Columna - Longitud: 8 cm - Diámetro: 5,3 cm

Mallas de acero inoxidable en entrada y salida

Tanque de 50 lt. de polietileno de alta densidad (Agua de ósmosis)

Tanque de 50 lt. de polietileno de alta densidad (Solución NaOH)

Bomba centrífuga

Conductímetros Jenco; Sper Scientific

Sistema de adquisición de datos – PC

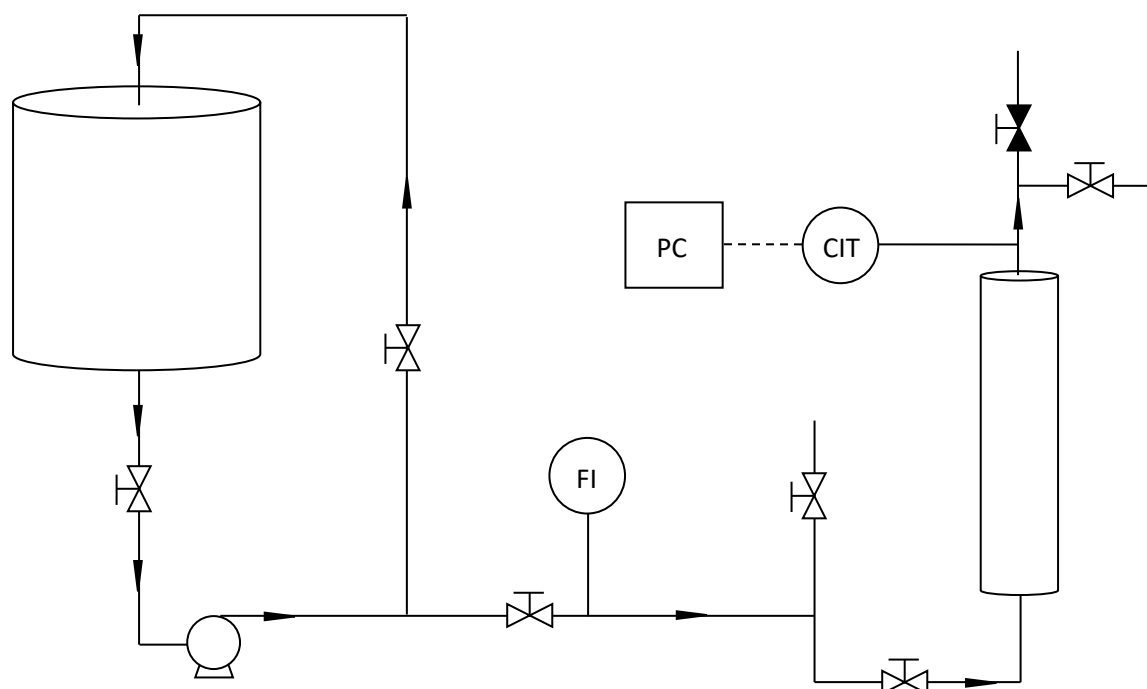


Figura E5-7.1. Esquema tecnológico columna dealcanizadora

Materiales

Agua desmineralizada

NaOH sólido, calidad p.a. (Cicarelli)

Solución de NaOH, $C_0 = 0,05$ M

Resina Kastel C-301 M

Solución de HCl al 37 %

Procedimiento

Se procede en forma idéntica a la de los ensayos de DTR de lechos fijos detallados en el Capítulo 4.

Resultados

La Figura E5-7.2 muestra la respuesta fraccional obtenida. El valor de ka^{-1} se determinó por un ajuste por mínimos cuadrados; $ka^{-1} = 15$ s.

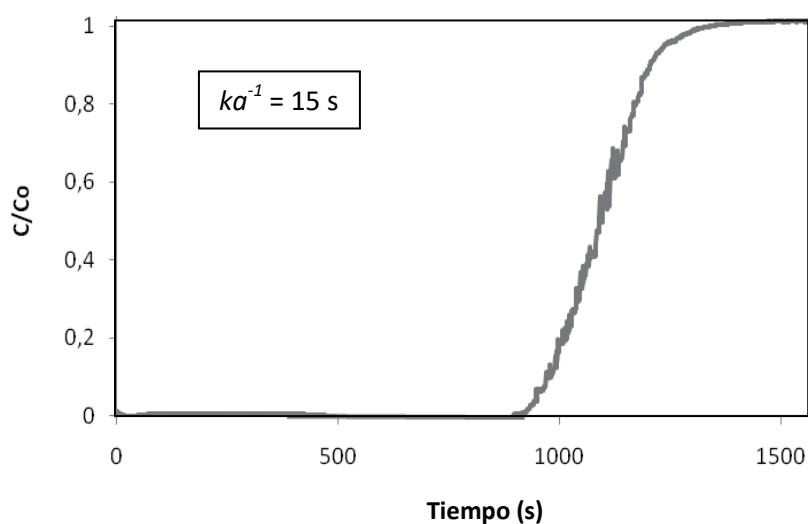


Figura E5-7.2. Respuesta transitoria del lecho fijo, $V=0.124$ L, $F=1$ LPM, $C_0 = 0.05$ N
 $k_{\infty} = 1880$ uS/cm; $A = 911$ s

Conocimientos adquiridos

El valor de ka es del orden de los observados en las experiencias con los tanques agitados catalíticos. Se compararán los resultados obtenidos con esta misma experiencia en el Ejemplo 5-7 b.

5.7 Apartamientos del flujo ideal en lechos fijos

Hasta el momento se han evaluado parámetros de equilibrio y cinéticos en reactores ideales o reactores cuya distribución de tiempos de residencia es conocida. Como se vio en el Capítulo 4, ésta no es factible de determinación por los métodos convencionales en el caso de los filtros de volumen pequeño. Sin embargo, su uso está relacionado con temas importantes por el interés que despierta en el estudiante (motivación).

Se estudia ahora el efecto conjunto de las resistencias a la transferencia de masa y del modelo de flujo en la dinámica de los reactores de lecho fijo. Se agregará, entre los parámetros a determinar en forma simultánea junto a k_a , aquellos empleados para caracterizar la fluidodinámica de reactores reales, por ejemplo n o Pe .

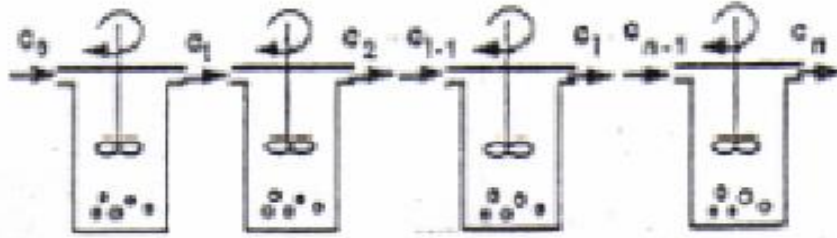


Figura 5.18. Modelo de n tanques en serie

Asimismo, se empleará el modelo de n TACs en serie para determinar el efecto de las resistencias difusivas y de la fluidodinámica en la respuesta dinámica de un reactor de lecho fijo.

Para eso se realiza una extensión de los resultados obtenidos para un TAC; la ecuación 5.63 corresponde a un tanque genérico i en la Figura 5.18. La concentración a la salida del reactor es

$$C(t) = L^{-1} \{G(s)C_0(s)\}, \quad (5.73)$$

$$\text{donde } G(s) = Gi(s)^n \quad (5.74)$$

$$Gi(s) = \frac{\tau_d s + 1}{\frac{\tau_f \tau_d}{n} s^2 + \left(\frac{\tau_f + \tau_p}{n} + \tau_d\right) s + 1} \quad (5.75)$$

$$\tau_f = V_f / F \quad \tau_p = V_p K_e / F \quad \tau_d = ka^{-1} \quad (5.76)$$

Si se conocen K_e , V_f , V_s y n (determinada previamente por un ensayo de DTR) entonces puede determinarse ka^{-1} por ajuste de mínimos cuadrados.

La curva de traspaso es útil para la determinación de K_e a partir del área sobre la curva de saturación $A = \Theta_{SAT} = \tau_e = \tau_f + \tau_p$ (puede tenerse como referencia el de experiencias *batch*); y para la

determinación de ka (por ajuste a curva de saturación) *si se conoce n* . Como fue mencionado anteriormente, conocer n (o Pe) a veces no es posible (ver Capítulo 4). Sin embargo, la ecuación (5.50) nos permite encontrar una solución a la determinación de n , ya que en el caso de resistencia a la transferencia de masa nula ($\tau_d \rightarrow 0$; $(ka^{-1}) \rightarrow \infty$); la solución coincide con la de un ensayo de DTR con un tiempo medio igual a $(V_f + V_s K_e)/F$, dado que la función de transferencia para el tanque i tiende a la de un sistema de primer orden de ganancia unitaria y constante de tiempo igual a la relación volumen/caudal, correspondiente al sistema de mezcla (ver ejemplo 2-6) pero mayor al tiempo espacial, ya que la capacidad no solo es la de la fase fluida, sino que incorpora la de las partículas

$$G_i(s) = \frac{1}{\left(\frac{\tau_f + \tau_p}{n}\right)s + 1} \quad (5.77)$$

Determinación de n y del número de Pe en sistemas con difusión instantánea

Así como en la sección anterior el asumir un máximo valor de n o Pe (flujo pistón) conducía al valor mínimo de ka , al asumir difusión instantánea ($ka \rightarrow \infty$), se pueden determinar los valores mínimos de n y Pe .

Las soluciones de los modelos empleados para representar el flujo no ideal en el reactor son

Modelo de n TACs en serie

$$G(s) = \left[\left(\frac{\tau_f + \tau_p}{n} \right)s + 1 \right]^{-n} \quad (5.78)$$

$$\frac{C}{C_0} = 1 - e^{-nt_a} \sum_{i=1}^n \left[\frac{1}{(i-1)!} (nt_a)^{i-1} \right] \quad (5.79)$$

A partir de los balances n TACs, con $\tau_d = 0$, obtenemos la solución que, como puede observarse, tiene idéntica forma a la respuesta de un ensayo de DTR, pero con un tiempo adimensional t_a

$$t_a = t / \tau_e \quad (5.80)$$

Modelo de dispersión axial

La solución de Levenspiel y Smith, en función del número de Pe es, para sistemas cerrados o abiertos

$$\frac{C}{C_0} = \int_0^{t_a} \frac{1}{2\sqrt{\frac{\pi}{Pe}}} e^{-\frac{(1-t)^2}{\frac{4}{Pe}}} dt \quad (5.81)$$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{P_e}{4}} \right) - \operatorname{erf} \left(\sqrt{\frac{P_e}{4}} - t_a \sqrt{\frac{P_e}{4}} \right) \right] \quad (5.82)$$

$$P_e = \frac{uL}{D_L} = \text{ModuloDispersion}^{-1} \quad (5.83)$$

El modelo es válido para Pe grandes ($2n = Pe$).

Ej.5-7 (b) Estimación de n y Pe en lechos fijos escala laboratorio

Motivación:

La determinación experimental de n y P_e en lechos fijos asumiendo difusión instantánea, lo que permite estimar la máxima dispersión axial en el lecho.

Experimental

Los datos experimentales son los del Ejemplo E5-7 a.

Resultados

La Figura E5-7.3 muestra la curva correspondiente al ajuste realizado por mínimos cuadrados, con valores de $n=63$ y $Pe=126$, según los modelos de n -TACs en serie y de dispersión axial, respectivamente.

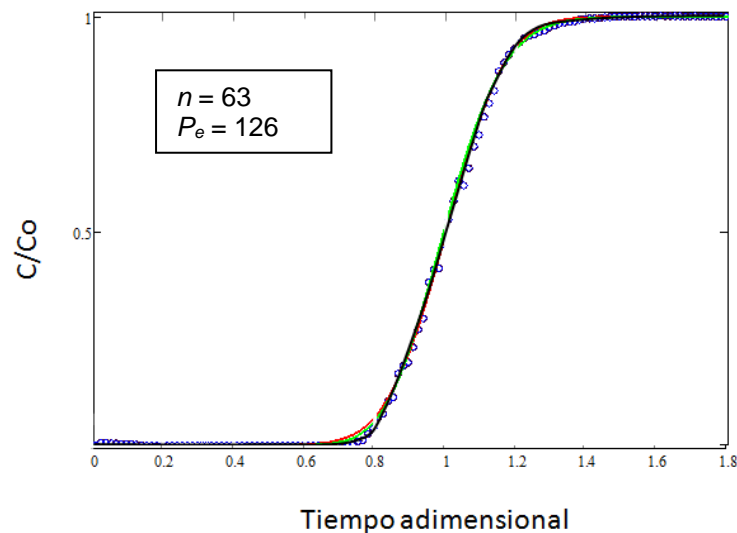


Figura E5-7.3. Curva experimental y teórica considerando difusión instantánea

Conocimientos adquiridos

Es importante descartar los datos experimentales que se alejan de la tendencia general, por ruido eléctrico por ejemplo, ya que incluirlos en el ajuste modifica notoriamente el valor de los parámetros obtenidos.

En el Ejemplo 5.7 a, en que se asumió un valor de n infinito, se obtuvo una muy buena concordancia entre los datos experimentales, al igual que en este caso. Es decir que a partir de un único grupo de datos experimentales se encuentran diferentes soluciones, diferentes modelos y pares de valores de ka y n que conducen a predicciones teóricas que se ajustan a ellos

$$n = \infty; ka^{-1} = 15 \text{ s}$$

$$n = 63; ka^{-1} = 0 \text{ s}$$

Si bien en este caso en particular ninguno de los parámetros tiene una importancia relevante en cuanto al apartamiento de un sistema ideal (aún el tiempo característico difusivo de 15 segundos representa sólo una pequeña fracción de los 900 segundos del proceso), el hecho es que *pueden imaginarse infinitos pares de valores posibles que permitan curvas teóricas adecuadas al experimental*. Por ejemplo, para cualquier $n > 63$ va a haber un valor $ka^{-1} < 15 \text{ s}$. Se advierte un problema asociado al ajuste multiparamétrico: la correlación de parámetros.

5.8 Correlación de parámetros

Los Ejemplos E5-7a y E5-7b permiten comprender el problema de la correlación de parámetros. Si pretendemos determinar el valor de resistencias difusivas $\tau_d (= ka^{-1})$, éste va a depender de n (o Pe), que no siempre es factible de determinar (en el Capítulo 4 se señaló el impedimento de los ensayos de DTR para lechos pequeños). Si determinamos el valor de ka empleando para ello un valor de n o Pe estimado -por ejemplo, a partir del cálculo del módulo de dispersión a partir de correlaciones semi-empíricas para la difusividad axial- la exactitud del valor de ka va a depender del error cometido en la estimación realizada de n -que lamentablemente es alto- y del grado de correlación entre ka y n . Si los tratamos de determinar simultáneamente, cuanto mayor es la correlación entre los parámetros, mayor es la incertidumbre. La correlación no se puede evitar, pero pueden buscarse las condiciones experimentales en que la minimicen y permitan obtenerlos con un grado de certeza razonable.

Se muestra a continuación de qué manera se puede enfrentar el desafío de determinar ka con la menor correlación posible con n , recurriendo a una adimensionalización y una elección adecuada de los números adimensionales que gobiernan el proceso.

Elección de números adimensionales

Para visualizar la resolución del problema planteado es útil hacer un análisis de sensibilidad paramétrica, ver cómo cambian las respuestas transitorias del lecho a partir de la Ecuación (5.T) para diferentes τ_d , con el resto de los parámetros involucrados, τ_f , τ_p y n fijos. Se desea encontrar las condiciones en que la sensibilidad con τ_d sea alta, y que además las curvas no se modifiquen sensiblemente con n .

Sin embargo, previamente a un análisis de sensibilidad paramétrica es indispensable conocer el rango de variación de los parámetros. Podemos notar que cualquier análisis realizado en función de las variables dimensionales de la solución (τ_f , τ_p , τ_d), si bien es posible, no brinda criterios para ponderar la importancia de alguno de ellos. Por ejemplo, en la sección anterior, hemos encontrado soluciones para “ τ_d tendiendo a cero” pero ¿qué significa esto? ¿Es despreciable un valor de algunos segundos o decenas de minutos? ¿Cuál es el valor numérico que se considera lo suficientemente bajo para ser esta consideración adecuada? Intuitivamente comprendemos que eso depende del tiempo global del proceso. Matemáticamente logramos comprenderlo a través de una adimensionalización de los balances del modelo propuesto para el problema. La solución $x = C/C_0$, expresada en términos del tiempo adimensional $\tau = t/\Theta$, con $\Theta = \tau_f + \tau_p = \tau_e$, es

$$C(t) = L^{-1} \{G(s)C_0(s)\} \quad (5.84)$$

$$G(s) = \left[\frac{\Theta_d s + 1}{\Theta_d \Theta_f / n s^2 + [\Theta_d (1/n)] s + 1} \right]^n \quad (5.85)$$

$$\Theta_f = \tau_f / \Theta \quad \Theta_p = \tau_p / \Theta \quad \Theta_d = \tau_d / \Theta \quad (5.86)$$

La elección deliberada de Θ (área sobre la curva de la respuesta transitoria) como el tiempo característico del sistema (y no de alguna combinación lineal de la relación entre el volumen efectivo de la fase fluida) y el caudal V_f/F (o el cociente entre la longitud del lecho y la velocidad del fluido en los intersticios inter-particulares, L/u) que es la forma más usual en bibliografía; obedece al objetivo de contar con ciertas ventajas comparativas respecto a análisis previos. Una de ellas es que se evita que las constantes de referencia dependan de datos desconocidos (como ka , cuyo valor preciso justamente se quiere determinar) o de incierta variabilidad (como u que depende de la porosidad del lecho, dato no muy preciso y que puede modificarse durante la experiencia si es muy extensa por compactación por pasaje de flujo, o por cambio de volumen en las pastillas por el intercambio de iones), mientras que Θ puede ser evaluado con total certeza a partir de la curva de saturación experimental, y además tiene un significado físico perfectamente identificable como el tiempo global del proceso.

Los números adimensionales que definen la *respuesta fraccional* $\chi = C/C_0$ en términos del tiempo adimensional τ representan la importancia relativa de la dinámica de los distintos procesos que contribuyen a la dinámica del proceso global.

Es interesante notar que el valor relativo de los números adimensionales ($\Theta_f, \Theta_p, \Theta_d$) pueden tomar valores muy distintos. Los dos primeros dependen sólo de la relación de equilibrio los volúmenes efectivos de la fase fluida y sólida;

$$\Theta_f = \frac{V_f}{V_f + V_p K_e}; \quad \Theta_p = \frac{V_p K_e}{V_f + V_p K_e} \quad (5.87)$$

Para sistemas de separación por adsorción y columnas de intercambio, es usual que $K_e \gg 1$. Dado que V_f y V_p son del mismo orden, $\Theta_f \rightarrow 0$ mientras $\Theta_s \rightarrow 1$, independientemente del tamaño del lecho y del caudal. Sin embargo, el valor de Θ_d puede tomar valores muy diferentes según la escala,

$$\Theta_d = \frac{(ka)^{-1} F}{V_f + V_p K} \cong \frac{(ka)^{-1} F}{V(1 - \varepsilon_b) K_e} \quad (5.88)$$

En los equipos industriales, la gran capacidad y bajas relaciones caudal de operación/volumen de lecho (F/V , por ejemplo en columnas de intercambio 2-50 LPH/L son valores típicos) permiten alcanzar grandes tiempos medios para la saturación, y son comunes Θ_d inferiores a la unidad. En los lechos de laboratorio, debido a su pequeño volumen, los valores de F/V son mucho más altos, y los valores de Θ_d pueden ser varios órdenes de magnitud mayores que los de mayor escala.

La Figura 5.19 muestra las curvas de saturación obtenidas para un valor n fijo ($n=20$) y diferentes valores de Θ_d .

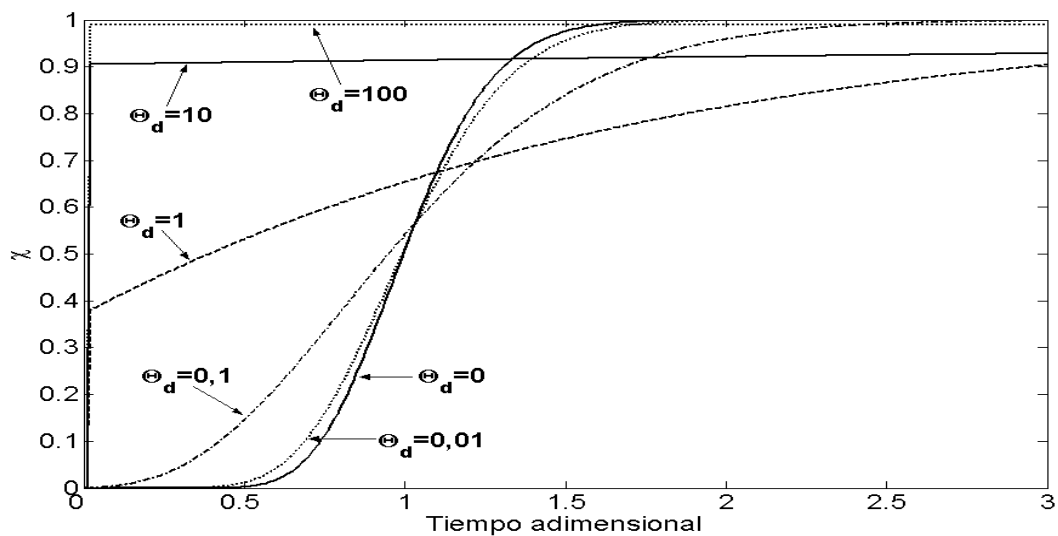


Figura 5.19. Efecto de Θ_d en la respuesta transitoria del lecho fijo ($n=20$)

Puede observarse que hay dos zonas diferentes. Las curvas con valores nulos iniciales y un posterior empinamiento hasta la saturación para valores de $\Theta_d \ll 1$, y las que suben abruptamente hasta un valor inicial no nulo, seguidas de una pendiente suave, que es menor cuanto mayor sea el valor inicial, para valores Θ_d cercanos y mayores a la unidad. Para evaluar si el tipo de flujo modificaba sensiblemente esta tendencia, se repitieron diferentes simulaciones con otros valores de n .

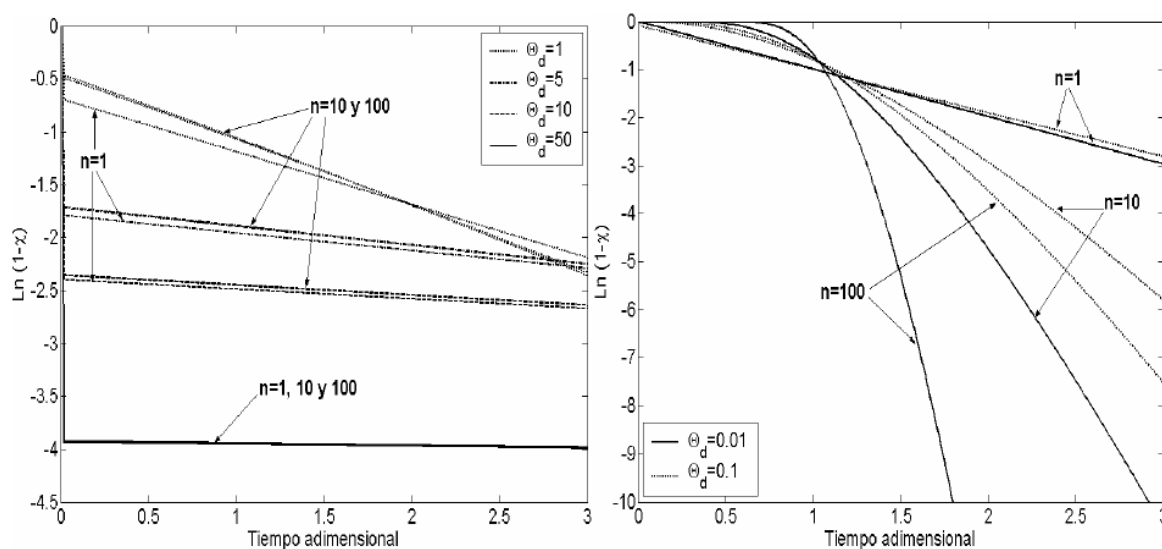


Figura 5.20. Efecto de n y Θ_d en la respuesta transitoria del lecho fijo (a) $\Theta_d \geq 1$; (b) $\Theta_d \ll 1$

La Figura 5.20 muestra cómo el efecto de la fluidodinámica (n) es poco apreciable en la respuesta transitoria para casos en que controla la resistencia difusiva ($\Theta_d \geq 1$). Bajo estas condiciones, que pueden evidenciarse experimentalmente con la forma de las curvas y particularmente por el valor inicial (≥ 0.5), la correlación de parámetros es aceptable (error en ka es inferior al 20%).

En el ejemplo a continuación se muestra cómo eligiendo las variables operacionales que permiten una correlación aceptable, es posible determinar ka en un sistema cuya fluidodinámica (DTR) no es conocida.

Ej. 5-8 Determinación de resistencias difusivas en filtros de agua domésticos

Motivación:

Determinar ka y también la eficiencia y la duración de filtros ablandadores para consumo de agua humano bajo condiciones normales de uso.

Compartir una experiencia didáctica con estudiantes y docentes de la Facultad de Ingeniería de Olavarría-Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires

Materiales

Filtro LUISE516, relleno con carbón activado y resina PUROLITE

Agua de red

Buffer 10

EDTA, NET

Esquema del equipo

Idem al Ejemplo E5-2.

Resultados

Las condiciones de trabajo corresponden a las de uso, el caudal de 10LPM es el máximo sugerido por los fabricantes. El filtro se expende en comercios locales con dos volúmenes disponibles (540 y 240 ml de resina expandida húmeda) se eligió el menor con el fin de lograr la menor interacción posible. El valor inicial resultó muy cercano a 0.5, y el área sobre la curva $A = 20$ min. Las curvas teóricas fueron calculadas para distintos valores de n para los que se obtuvieron diferentes valores de ka , lo que indica la correlación entre ambos parámetros, sin embargo se puede determinar que $ka \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Este resultado es acorde al esperado para un control difusivo controlante si se tiene en cuenta que la difusividad de solutos en líquidos $\approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, porosidad intraparticular y tortuosidad 0.4 y 4, y $R = 0.03$ -0.05 cm, $k_f \approx 5 \cdot 10^{-3}$ - 10^{-3} cm/s .

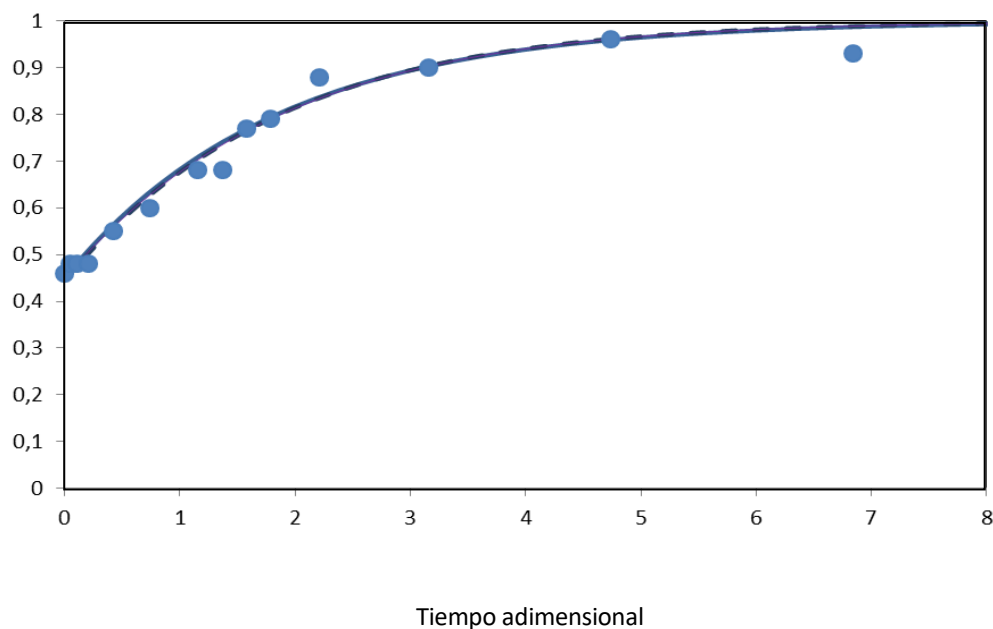


Figura E5-8.1. Respuesta fraccional $\chi = C/C_0$ a un escalón C_0 . Experimental (símbolos); y curvas teóricas para $n=1$, $\Theta_d=0.8$; $n=2$, $\Theta_d=1$; $n=20$, $\Theta_d=1.2$. F: 10LPM, V: 240 ml; $C_0=110$ ppm

Experiencia de interacción UNC-UNMDP

Estudiantes y docentes de la UNC replicaron las experiencias realizadas previamente en la planta piloto de la UNMDP. Luego los estudiantes de ambas universidades intercambiaron los informes por grupos, y los corrigieron, los de la FIO a los de la UNMDP y viceversa. Finalmente, los docentes evaluaron las correcciones de los alumnos y las calificaron, al igual que el trabajo experimental. El trabajo permitió la observación y valoración externa de las diferentes modalidades de trabajo en ambas universidades. Internamente reforzó el concepto de que mantener el esfuerzo por la modalidad local vale la pena, ya los alumnos de la UNC destacaron el despliegue y entusiasmo de las actividades en la UNMDP.

Conocimientos adquiridos

La eficiencia de los filtros comerciales es baja, debería trabajarse a caudales menores para aprovechar un porcentaje mayor del lecho, y al agua de alta pureza debería mezclársela con agua sin tratar eventualmente. El volumen total de agua a tratar en este caso es 200 litros.

Resumen del Capítulo 5:

- El equilibrio de una reacción reversible pudo determinarse mediante experiencias batch y en estado transitorio. Fueron útiles para visualizar con ejemplos el tema de la sensibilidad paramétrica y su importancia.
- Las dificultades prácticas que presenta el empleo de un reactor TAD en estudios cinéticos, tales como el control de nivel y en la toma de muestras, fue sorteada mediante la utilización de reactores TAC con caudales convenientemente bajos
- El ejemplo de alcalinización en un sistema con concentración casi invariante permitió ilustrar la diferencia entre mecanismo y formulismo. El asumir un mecanismo controlante, (en este caso control químico y difusión en el film) permite simplificar el análisis y conduce a un excelente ajuste en ambos casos y, sin embargo, el significado atribuido a los parámetros determinados no es demostrable, debe ser confirmado con experiencias adicionales.
- La determinación simultánea con reactores reales de resistencias difusivas y parámetros de modelos de mezcla fue útil para mostrar con un ejemplo práctico el serio problema de la correlación de parámetros y la importancia de una selección adecuada de números adimensionales.
- La selección de escala y variables operacionales en los ensayos dinámicos permite obtener una adecuada sensibilidad paramétrica y minimizar la correlación de parámetros.
- El trabajo en colaboración con UNICEN (FIO) permitió evaluar ventajas comparativas entre la modalidad de trabajo local (con problemas abiertos) y la de la vecina unidad académica.

Nomenclatura del Capítulo 5

C	Concentración en la fase fluida [mol/m^3]
C_s	Concentración en la superficie externa de la partícula [mol/m^3]
C_p	Concentración en los poros [mol/m^3]
C_i	Concentración inicial [mol/m^3]
C_0	Concentración del escalón en el ingreso al reactor [mol/m^3]
D	Difusividad [m^2/s]
D_p	Difusividad intraparticular [m^2/s]
D_m	Difusividad molecular [m^2/s]
D_k	Difusividad Knudsen [m^2/s]
Fr	Factor de Reducción [adimensional]
K	Constante de Henry, $K = Q^*/C$ [adimensional]
ka	Coefficiente de transferencia de masa por área específica superficial [s^{-1}]
Ke	Parametro definido como $Ke=q^*/C$ [adimensional]
K_{ER}	Constante de equilibrio reversible de la reacción de intercambio (k / k')
N_0	Moles de hidróxido de sodio agregados al reactor [kmol]
Q	Concentración de sodio en la fase sólida [equiv. / volumen sólido]
Q_m	Cantidad total de sitios de intercambio
q	Concentración de sodio total en la partícula [equiv. / volumen partícula]
q_r	Concentración de sodio total en la resina [equiv. / volumen de resina]
r	Distancia Radial [m]
R	Radio de la partícula [m]
t	Tiempo [s]
T	Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]
V_f	Volumen de fase fluida [m^3]
V_p	Volumen de las partículas [m^3]
V_r	Volumen de resina [m^3]

Símbolos griegos

α	Relación de capacidad entre las fases [adimensional]
ε_b	Porosidad del lecho [adimensional]
ε_p	Porosidad de la partícula [adimensional]
τ	Tiempo característico [s]

Θ_{sat} Tiempo medio de saturación [s]

Superíndices

* equilibrio

Subíndices

∞ valor final

film referido a la película externa

DINÁMICA Y CONTROL DE PROCESOS

El nivel, la presión y la temperatura son las variables cuyo control es necesario en cualquier industria. Es evidente la importancia de mantener un nivel mínimo de agua en una cadera, un reactor debe operar a un nivel adecuado, no rebalsar, etc. Nos referiremos en este capítulo a aquellas prácticas que contribuyen a afianzar conocimientos básicos de *dinámica y control de procesos*, a través de ejemplos de trabajos prácticos especiales con diversos sistemas de control que contribuyeron a la puesta en valor de la Planta Piloto de Ingeniería Química.

6.1 Control de nivel

El lazo de control de nivel en el sistema de tanques es el primero de los existentes en la planta, el único en funcionamiento antes de la creación de los Laboratorios de Ingeniería Química II, hoy de Reactores y Control (ver Figura 6.1). Fue renovado en gran parte, con reemplazo de cañerías y tanques con materiales más livianos y resistentes a la corrosión, principalmente PP y PVC. Es de gran valor didáctico para la identificación de los elementos básicos de un lazo de control simple, para verificar las bondades del control automático, observar su puesta en marcha y fijar criterios de selección de parámetros de controladores programables.

Para controlar una variable determinada en un proceso es fundamental conocer sus características y de qué manera responde a cambios en las diferentes variables que determinan su operación. Por lo tanto, las primeras actividades con el sistema comienzan por la aplicación de nociones de caracterización experimental de sistemas, impartidas en el Capítulo 2.

Ej. 6-1 Caracterización del proceso: nivel de líquido en tanque con variación de caudal

Motivación:

Visualizar la respuesta del nivel de líquido de un tanque que descarga a la atmósfera frente a cambios tipo escalón, teniendo en cuenta que, de acuerdo a los desarrollos teóricos previos, este corresponde a un sistema de primer orden. Evaluar la ganancia y la constante de tiempo que caracterizan al proceso.

Determinar experimentalmente posibles apartamientos de la linealidad del sistema.

Equipo experimental

- Sistema de tanques de PVC
- Indicador de nivel
- Transmisor de nivel
- Transductor
- Válvula manual
- Válvulas reguladoras de aire



Figura 6.1. Sistema de tanques con elementos de medición y de control

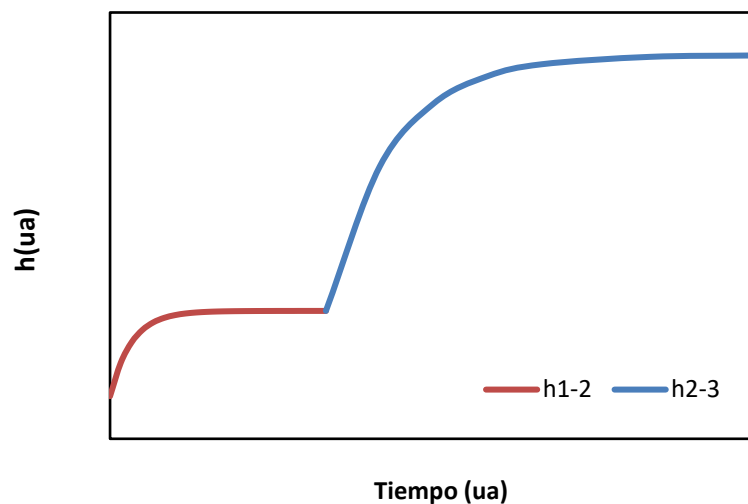


Figura E6-1.2. Respuesta del nivel de tanque frente a sucesivos escalones en el caudal de ingreso

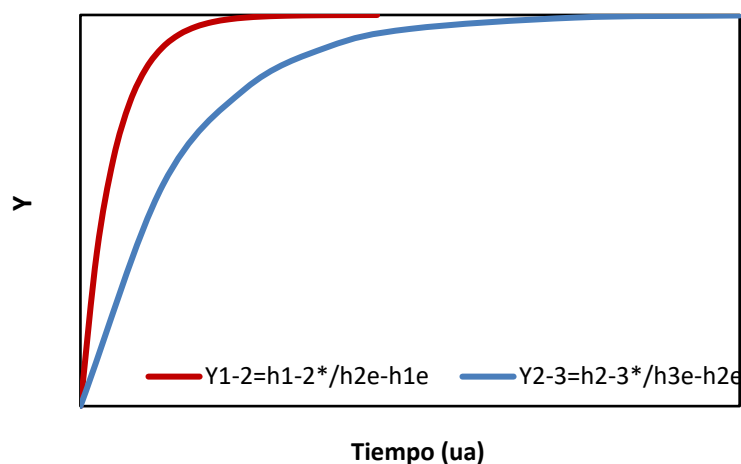


Figura E6-1.3. Representación de la respuesta de nivel de líquido normalizada Y a perturbaciones tipo escalón en el caudal de ingreso al tanque

Conocimientos adquiridos

- Visualización de la respuesta del proceso y de elementos de seguridad (protectores diferenciales, guardamotor, puestas a tierra), accesorios (importancia del “manchón” en la alineación de ejes de motor y bomba, flexibles que alivien tensiones por vibraciones y cambios térmicos en líneas) y los relacionados con la adquisición de datos, particularmente conexiones eléctricas y fuente de alimentación de transductores.
- Evaluación experimental de apartamiento de linealidad: al efectuar saltos escalón de distinta magnitud y normalizarlos, se observa claramente que el sistema bajo estudio no es lineal, algo que

resulta esperable de acuerdo al estudio de las ecuaciones de este tipo de procesos desarrollado en el Ej. 2-8 ($\tau_p=RA$; $R=2h_{ee}^{1/2}/C_v$).

- Observar la diferencia entre la linealización teórica (desarrollo de Taylor) con la realizada en la práctica: la gráfica de los caudales y niveles de los diferentes estados estacionarios muestra que la ganancia determinada experimentalmente es la recta que une los puntos inicial y final (Ej. 2-8).

Lazo de control simple y sus componentes

El principio básico de un sistema de control automático correspondiente a un lazo simple es el sistema de retroalimentación que se forma cuando la variable a controlar se modifica por algún motivo, apartándose de un valor inicial. Ese cambio es medido y transmitido hasta un controlador, instrumento al que también ingresa el valor deseado de esa variable, calculando la diferencia entre ambas (*error*). En función de esta diferencia, el controlador modifica su valor de salida, cambiando en consecuencia la señal de entrada a un elemento final de control, que ejerce una acción –modifica una variable, denominada manipulada– tendiente a que la variable controlada permanezca cercana al valor deseado.

Los componentes de un lazo de control simple son entonces el proceso, el medidor - transmisor, el controlador y el elemento final de control. El conocimiento de sus características es fundamental para comprender y predecir la performance de un sistema de control.

En el ejemplo precedente se han aplicado métodos de caracterización experimental de la dinámica de instrumentos y procesos. Los balances de masa, de energía y de cantidad de movimiento, junto a la utilización de herramientas matemáticas como la linealización y la Transformada de Laplace, permiten determinar funciones de transferencia $Gi(s)$, definidas como la relación entre una perturbación en una variable xi del sistema y su respuesta en la variable yi , ambas en el campo transformado

$$Gi(s) = \frac{yi(s)}{xi(s)} \quad (6.1)$$

De esta manera, la función de transferencia que relaciona cambios de nivel en un tanque que descarga a la atmósfera ante perturbaciones de caudal del líquido que ingresa, se asocia a la función de transferencia

$$Gp(s) = \frac{R}{RA s + 1} \quad (6.2)$$

Los valores de la ganancia del proceso (R) y la constante de tiempo (RA) fueron determinados experimentalmente. La relación de R con el coeficiente de descarga de la válvula, también fue analizada en el Capítulo 2, permitiendo asociar a los parámetros estáticos y dinámicos de $Gp(s)$ un significado físico perfectamente definido. De la misma manera puede procederse con sistemas más complejos. Modificando el porcentaje de apertura de las válvulas manuales en el sistema de tanques

de la Figura 6.2 pueden estudiarse sistemas de segundo orden, por ejemplo el de dos sistemas de primer orden interconectados no interactuantes (la variable de salida de uno de ellos afecta la del otro, pero no a la inversa) o interactuantes (las variables de salida de ambos se afectan mutuamente). La determinación experimental de estos sistemas de orden superior se muestra más adelante en el Ejemplo 6-3, junto a la medición de demoras puras.

En el ejemplo a continuación se muestra cómo se relacionan las funciones de transferencia del proceso más simple, el de primer orden, y las funciones de transferencia de los otros elementos de un lazo de control automático, y cómo evaluar el efecto de la acción de control cuando se introduce en el sistema una perturbación impulso.

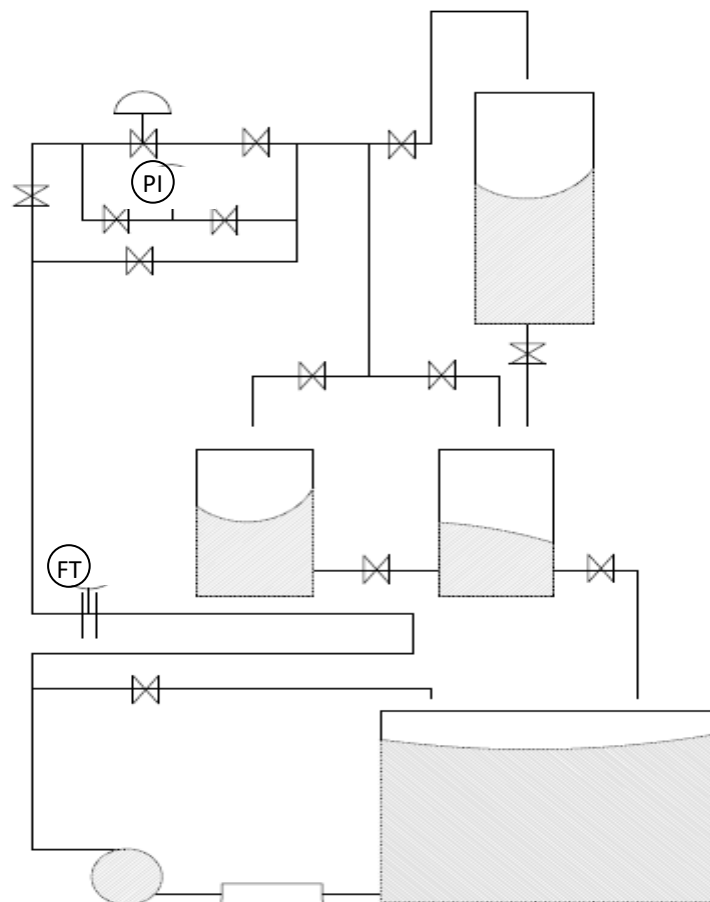


Figura 6.2. Esquema correspondiente al sistema de tanques

Ej. 6-2 Sistema de control de nivel

Motivación:

- Reconocimiento de los componentes de un lazo de control simple.
- Comparar la evolución temporal del nivel ante perturbaciones en el caudal de entrada en dos casos: lazo abierto (LA) y lazo cerrado (LC).

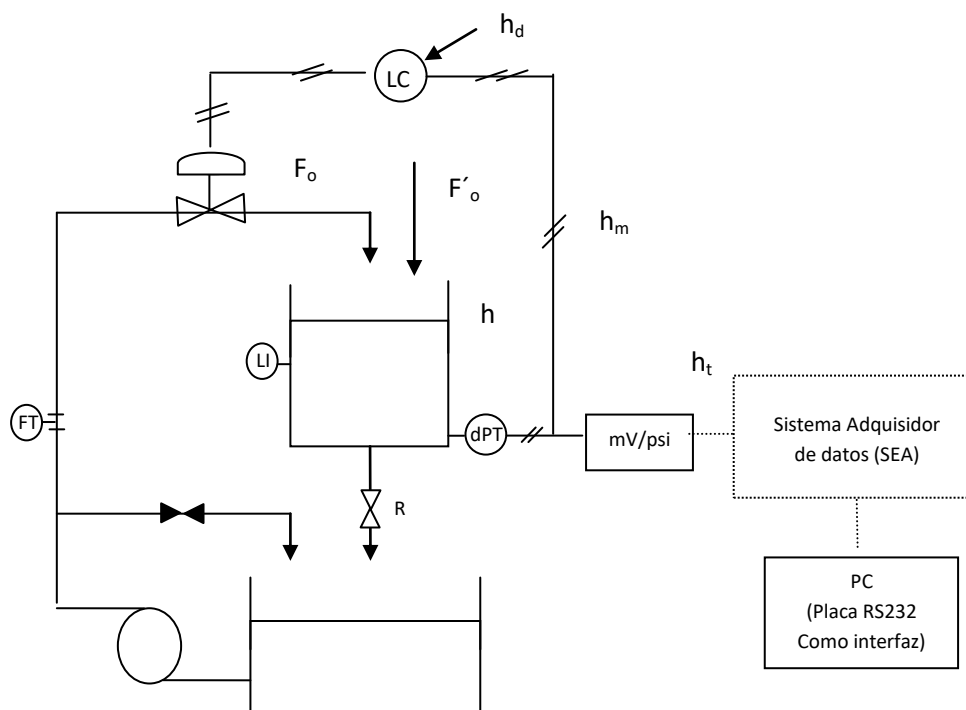


Figura E6-2.1. Esquema tecnológico del sistema de tanques

Equipo experimental

- Sistema de tanques en cascada, cuyo esquema puede verse en la Figura 6.2, que permite configurar sistemas de primer o segundo orden, instrumentado para controlar automáticamente el nivel de líquido en el tanque.
- Bomba centrífuga
- Válvula de control de diafragma (Precimax 667 A).
- Posicionador (Foxboro Vernier Valvactor Type C)
- Indicador de nivel en el tanque.
- Transmisor de nivel (dPT neumático)
- Transductor (convertor presión-tensión)
- Fuente de tensión DC, regulable (Hewlett Packard 6216 A)
- Controlador neumático programable P+I marca Foxboro, (Controlador 2)
- Consola de control con red de alimentación eléctrica (220 V AC) y neumática (Pmáx 60-120 psi)

- Válvulas reguladoras de aire
- Registrador o Sistema Adquisidor de datos

Reconocimiento de los elementos que componen el lazo de control

Proceso: Tanque que descarga a la atmósfera

Variable de salida y de entrada: Nivel vs. Caudal de entrada

Función de transferencia $G_p(s) = \frac{h(s)}{F_0(s)}$

Gp (s) de acuerdo a (6.2) $G_p(s) = \frac{R}{RA s + 1}$

Transmisor de nivel (dPT)

Variable de salida y de entrada: Valor transmitido vs. nivel

Función de transferencia $G_H(s) = \frac{h_m(s)}{h(s)}$

Se asume $G_H(s) = K_H$

Controlador de nivel de acción proporcional (P)

Variable de salida y de entrada: Señal de salida m (psi ó %) vs. error e=h_d-h_m (psi ó %)

Función de transferencia $G_C = \frac{m(s)}{e^*(s)} = \frac{[m = \% Out]}{[e^* = (h_d - h_m)]}$

Si la acción es proporcional (P) entonces $\rightarrow G_C(s) = K_C$

Válvula de control y posicionador

Variable de salida y de entrada: Caudal (LPH) vs. m (psi ó %)

Función de transferencia $G_V(s) = \frac{F_0(s)}{m(s)}$

Se asume $G_V(s) = K_V$. Sin embargo, es una aproximación de acuerdo a Figura E6-2.2

Función del posicionador

El posicionador tiene dos funciones, la de disminuir la histéresis de la válvula y la de amplificar el caudal de la señal neumática que ingresa a la cabeza de la válvula. La caracterización experimental del conjunto válvula/obturador muestra que es efectivo a porcentajes de apertura menores al 50% y mayores al 70%.

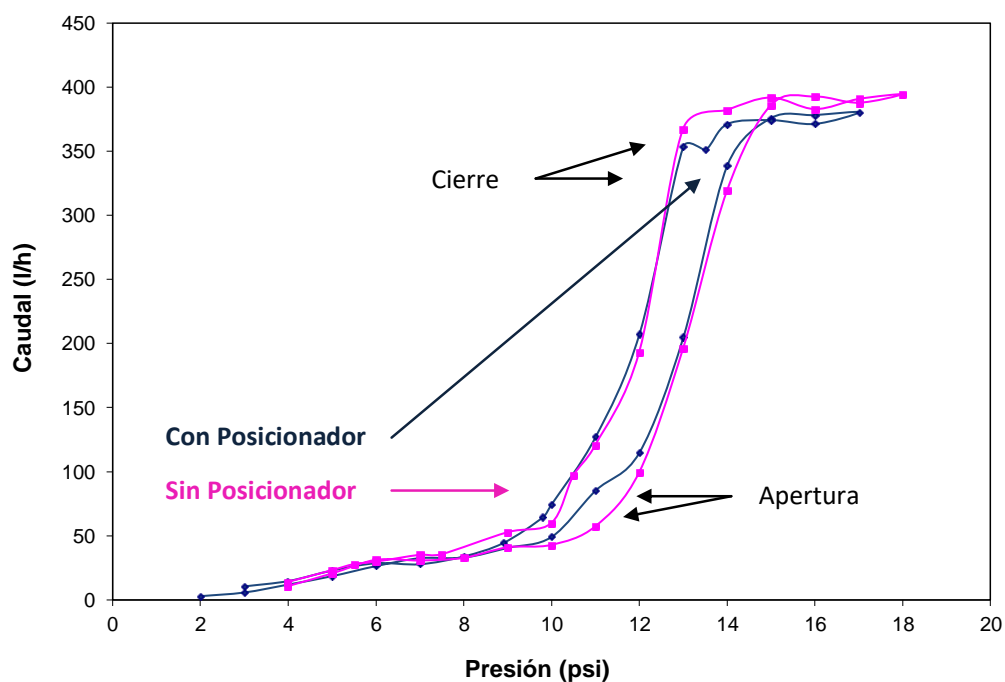


Figura E6-2.2. Características inherentes de la válvula de control

Naturaleza y rango de las señales

Válvula	<i>Entrada: 3-15 psi</i>
Posicionador	<i>Entrada (INS): 3-15 psi (salida del controlador)</i> <i>Salida (VAL): 3-15 psi (a la Válvula de control)</i> <i>Alimentación: 20 psi</i>
dPT neumático	<i>Entrada directa del tanque (hidráulica)</i> <i>Salida: 3 a 15 psi</i> <i>Alimentación: 20 psi</i>
Controlador neumático:	<i>Entrada: 3-15 psi</i> <i>Salida: 3-15 psi</i> <i>Alimentación: 20 psi</i>
Transductor:	<i>Entrada: 3-15 psi</i> <i>Salida: 4-20 mV</i> <i>Alimentación: 12 V</i>

Sistema adquireedor de datos (SEA): el acondicionador convierte la señal analógica del transmisor en una de corriente continua estándar y el conversor la convierte en una discreta, ver Figura E6-2.3.

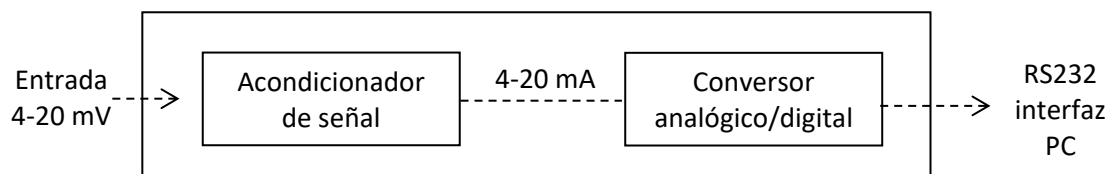
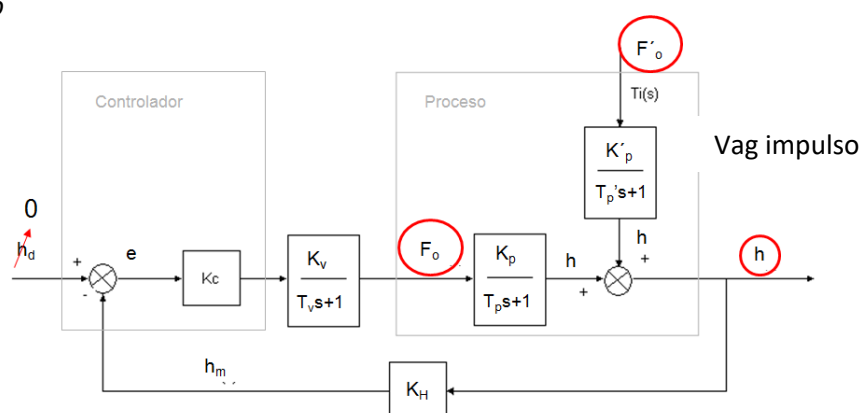


Figura E6-2.3. Sistema de adquisición de datos (SEA)

Visualización del efecto de perturbaciones en lazo abierto (LA) y lazo cerrado (LC)

El diagrama en bloques del sistema de control de nivel es:

Lazo abierto



Lazo cerrado

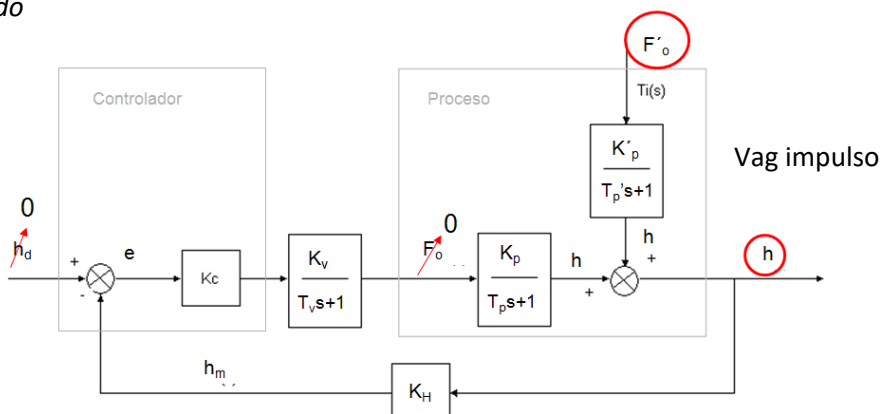


Figura E6-2.4. Diagramas en bloques del sistema de control – Lazo Abierto y Lazo Cerrado

Perturbación en Lazo Abierto

Si se coloca el controlador en modo *manual*, y se fija la señal de salida en un valor constante, cuando se introduce un impulso F'_0 , (arrojamos un volumen determinado de líquido en el tanque) el cambio en el nivel h corresponderá al esperado a un sistema de control de nivel de función de transferencia:

$$G_{LA} = G'p = Gp = Kp / (Tp \cdot s + 1) \quad (6.3)$$

$$h(t) = h(t=0) \cdot e^{-t/Tp} \quad (6.4)$$

Perturbación en Lazo Cerrado

Utilizando control automático el caudal F_0 se modifica para compensar el cambio introducido en el sistema por la perturbación. Puede demostrarse que:

$$G_{LC} = Kp_{LC} / (1 + Tp_{LC} \cdot s) \quad (6.5)$$

$$Kp_{LC} = Kp / (1 + KhKcKvKp) \quad (6.6)$$

$$Tp_{LC} = Tp / (1 + KhKcKvKp) \quad (6.7)$$

La ganancia y la constante de tiempo del sistema en LC son menores a las de LA. La Figura 6.7 muestra **el efecto de perturbaciones en lazo abierto (LA) y lazo cerrado (LC)**

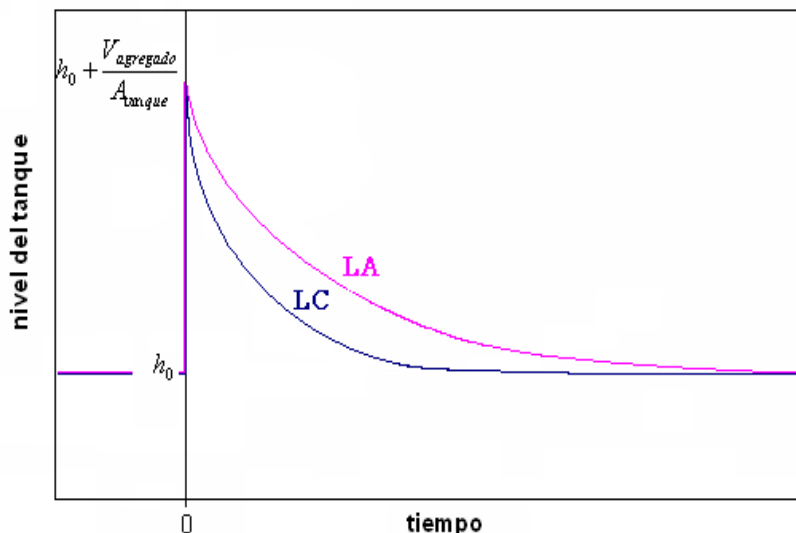


Figura E6-2.5. Respuesta dinámica en LA y en LC

Puesta en marcha y traspaso del control de Manual a AUTOMÁTICO

1. Con el controlador en *manual*, se selecciona el valor de salida (es decir la señal neumática que va a la válvula, por ejemplo 12 psi) de manera tal de operar el sistema bajo las condiciones deseadas, hasta lograr un nivel de estado estacionario adecuado en el tanque.

2. Con el signo y el valor de K_c elegidos, se modifica el valor de h_d o h_{sp} hasta que el indicador blanco en la parte superior de la ventana inferior frontal se encuentre centrado, procediéndose recién entonces a pasar de la forma *manual* a la *automática*.

De esta manera, no se modifica el punto de operación en el momento del traspaso.

Conocimientos adquiridos

La respuesta real del sistema en lazo cerrado a veces no retorna al punto inicial debido a la histéresis de la válvula. Este fenómeno es un caso particular de alinealidad de interés. Otra observación que pudo realizarse es que el posicionador disminuye la histéresis pero no necesariamente la elimina.

Respecto a las condiciones de seguridad, algo que no se menciona normalmente en la información brindada para trabajo seguro en el laboratorio, es respecto a las precauciones a tener al trabajar con aire presurizado: una línea de alta presión que se suelte por no estar bien asegurada (utilización de abrazaderas), o el alimentar directamente una válvula de control sin pasar por una válvula reguladora, son accidentes que pueden ocasionar daños personales de gravedad.

6.2 Control de Temperatura

Actualmente, se pueden implementar en la Planta Piloto varios sistemas de control de temperatura con equipos acondicionados a lo largo de los años, a los que se incorporaron elementos esenciales para su adecuado funcionamiento, tales como válvulas reguladoras de presión de vapor, aislación térmica, trampas termodinámicas de vapor, sensores, transmisores, transductores y controladores industriales. El trabajo de estudiantes, algunos de ellos hoy docentes de la unidad académica, guiado por técnicos, permitió la construcción de paneles, consolas y gabinetes móviles para el soporte y traslado de instrumentos de medición, control y registro. Todos los ejemplos de este Capítulo, (a excepción del primero), describen algunos de los sistemas de control resultantes de ese esfuerzo para mostrar trabajos que permiten la afirmación de conceptos relacionados a temas vinculados con el estudio de la dinámica y el control de procesos.

Caracterización de procesos de orden superior y demora

Muchos procesos térmicos tienen las características de sistemas sobreamortiguados. En ese caso se puede recurrir al *método de la curva de reacción*, que asume que la función de transferencia puede asemejarse a una función de primer orden con demora. Este método es completamente útil para sistemas complejos; por ejemplo en el caso de los intercambiadores de placas, en que la ecuación de diseño es compleja debido a su geometría, por lo que se caracterizan experimentalmente, al contrario de los que tienen ecuaciones más sencillas y conocidas.

Unidad de Control de Temperatura (UCT)

La Unidad de Control de Temperatura (UCT) es el único sistema de control adquirido íntegramente montado y con manuales de instalación y uso, a diferencia del resto de los equipos empleados para prácticas de control en la Planta Piloto. La adquisición de datos está asistida por software, lo que facilita su uso. La UCT es utilizada por docentes de otras carreras además de Ingeniería Química.

Descripción del Equipo

La Unidad de Control de Temperatura (UCT; Figuras 6.3 y 6.4), consta de un depósito, una fuente de calor (resistencia), un intercambiador de calor, una bomba centrífuga, una válvula neumática, un controlador y un transductor.

La bomba (G1) aspira el agua, calentada por la resistencia eléctrica (J), del fondo del depósito (D1), para enviarla al intercambiador de calor de placas (E1). El agua de enfriamiento es controlada por la válvula neumática, la cual actúa en función del *set - point* determinado (lazo cerrado). El ciclo se cierra cuando el agua enfriada en la salida del intercambiador de calor vuelve al depósito.

En este equipo es posible controlar tanto la temperatura del tanque (siendo la variable manipulada el calor que se le entrega al agua en el depósito, a través del control ON/OFF de la resistencia; siendo este el *lazo de control secundario*), como también la temperatura de salida del intercambiador de placas, (manipulando en este caso el caudal de agua de refrigeración que pasa por la válvula neumática, siendo este el *lazo de control primario*).

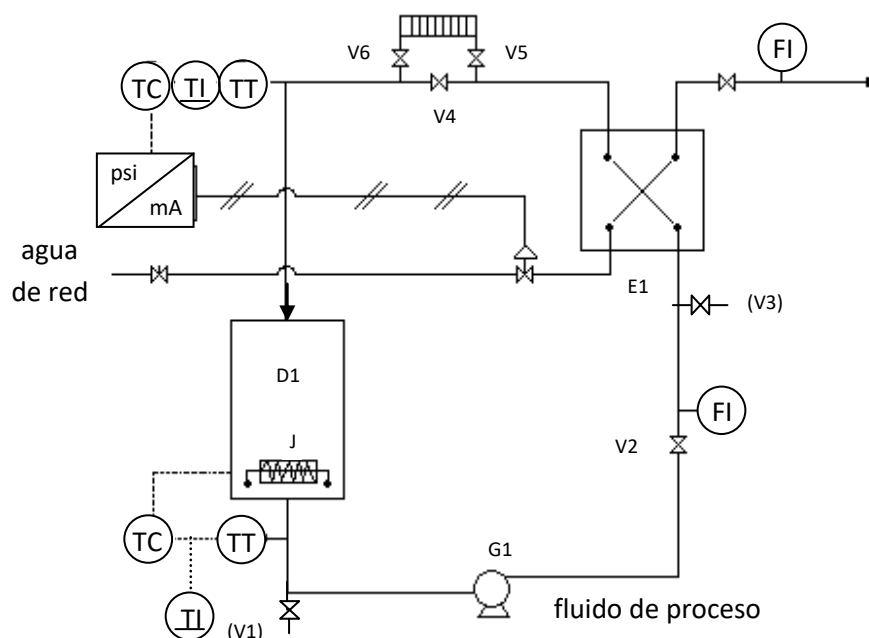


Figura 6.3. Esquema de la Unidad de Control de Temperatura



Figura 6.4. Unidad de control de temperatura

Componentes

- Depósito de alimentación (D1), capacidad 15 litros, de vidrio borosilicato.
- Bomba centrífuga de alimentación (G1), caudal 2.5 m³/h.
- Válvula neumática de control, CV = 2.3.
- Tarjeta electrónica de temperatura, rango [0;100]°C, señal de salida [4;20] mA.
- Tarjeta RS232 inserta en el controlador Digitric.
- Termorresistencia Pt 100, cubierta en acero inoxidable (AISI 316).
- Resistencia Eléctrica (J), P = 3000 W.
- Indicador de caudal de área variable, ejecución en acero al carbono y vidrio, rango [50;600] lt/h.
- Termostato electrónico, intervalo de temperatura de [0;100]°C.
- Intercambiador de calor de placas (E1), superficie de intercambio 0.2 m².
- Convertidor electroneumático (transductor) [4;20] mA / [3;15] psi.
- Válvulas manuales (6), ejecución en acero inoxidable (AISI 316).
- Controlador de microprocesador, lazo de control PID, dos salidas ON-OFF: arranque de la bomba y conexión de la resistencia eléctrica.
- Computadora + Software de supervisión, mod. SW-TC/EV.
- *Suministros*: agua, aire, potencia eléctrica.
- *Elementos de seguridad*: disyuntor, térmicas, fusibles, conexión a tierra.

Ej. 6.3 Caracterización de la dinámica de un intercambiador de placas

Motivación:

Caracterizar el proceso de un sistema de control de temperatura. Será útil en la búsqueda de condiciones de trabajo tales que disminuyan la interacción entre los dos sistemas de control interactuantes presentes: el de temperatura del proceso en estudio (principal) y el de temperatura del tanque calefactor y de almacenamiento del fluido caliente (auxiliar).

Actividades:

- Registrar los puntos de la temperatura de proceso en estado estacionario para cada porcentaje de apertura de la válvula (T_{ee} vs. %apertura). Esto permite conocer a qué punto de operación tiende el proceso para un conjunto determinado de condiciones. Esta información es de vital importancia a la hora de elegir el punto de operación, ya que trabajando en un entorno de este punto de estabilidad se puede facilitar el funcionamiento del sistema de control.
- Para un caudal de fluido de proceso determinado (200 lt/h) se realizan saltos en el porcentaje de apertura de la válvula del fluido refrigerante. Se registran todos los puntos, para evaluar la respuesta fraccional (normalizada) a la perturbación y poder aplicar el método de la curva de reacción. Graficar y hallar la ganancia para cada uno de los tramos y determinar así la linealidad (o no) del sistema.

$$G(s)_{LA} = \frac{T(s)}{\% Out(s)} = \frac{K e^{-Ls}}{Ts + 1}$$

Desde el controlador en modo *manual*, se genera una perturbación escalón en el caudal de agua de enfriamiento, y se analiza la evolución de la temperatura de salida del fluido de proceso en función del tiempo en el intercambiador de placas. La función de transferencia en lazo abierto (sin control automático) se ajusta según se muestra a continuación:

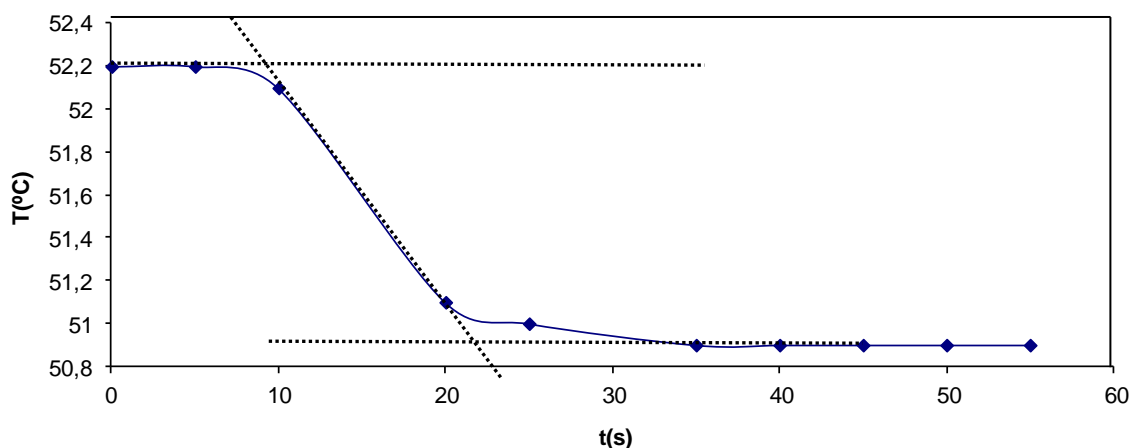


Figura E6-3.1. Método de la curva de reacción: $L \sim 10$ s; $T_p \sim 12$ s

Conocimientos adquiridos

Cuando se repiten los ensayos a caudales mayores la temperatura decae permanentemente, debido a la interacción entre los dos lazos de control, el del proceso de estudio y el del sistema auxiliar calefactor. Para minimizar este efecto es conveniente trabajar a caudales iguales o inferiores a 200 LPH.

Propiedades de los diagramas en bloques

Se puede demostrar una serie de propiedades de los diagramas en bloques, por ejemplo:

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} x \rightarrow \boxed{Ga} \rightarrow \boxed{Gb} \rightarrow y \end{array} & \begin{array}{c} x \rightarrow \boxed{G} \rightarrow y \end{array} & G = Ga \cdot Gb \quad (6.8)
 \end{array}$$

O en un sistema de control:

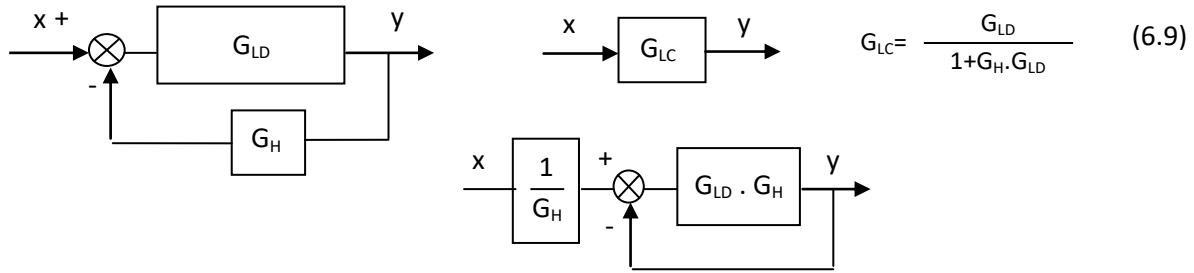


Figura 6.5. Propiedades de los diagramas de bloques

Cada uno de los bloques correspondiente a los distintos elementos en un lazo de control puede ser determinado ya sea experimentalmente (ver varios ejemplos en Prácticas de Laboratorio anteriores) o por información proveniente de la lectura de manuales del equipo e instrumentos. Por ejemplo, a partir de la lectura de información técnica, al sensor de Temperatura del lazo principal de la UCT podemos asignarle una función de transferencia G_H igual a una ganancia pura K_H (si despreciamos su dinámica, $\tau \rightarrow 0$) que será igual a:

$$K_H = \frac{(20 - 4) \text{ mA}}{(100 - 0) ^\circ\text{C}} = 0.16 \frac{\text{mA}}{^\circ\text{C}}$$

En cambio, en algunos casos la información (como en el caso del método de la curva de reacción presentado en la sección anterior), se determina experimentalmente. La función de transferencia en lazo abierto (sin control automático) se ajustó según se muestra a continuación:

$$G(s)_{LA} = \frac{T(s)}{\% \text{ Out}(s)} = \frac{K e^{-Ls}}{Ts + 1} \quad (6.10)$$

$$K = \frac{(50.7 - 52.2) ^\circ\text{C}}{(20 - 15) \% \text{ Out}} = -0.3 \frac{^\circ\text{C}}{\% \text{ Out}} \quad L \approx 10 \text{ s} \quad T \approx 12 \text{ s}$$

En este caso G no sólo está vinculado al proceso propiamente dicho en el intercambiador de placas. La relación entre la variable perturbación y la variable de salida es compleja, ya que deben tenerse en cuenta todos los demás elementos que se utilizaron en la práctica.

En primer lugar, un transductor convierte la señal de salida del controlador (mA) en señal neumática (psi) para modificar el porcentaje de apertura de la válvula, que es la que regula el caudal. El transductor (o conversor corriente a presión) es lineal pero presenta una dinámica que muchas veces no es despreciable; la válvula no es lineal (características efectivas en Figura E6-2.2) y tiene también una dinámica actuador/vástago que puede no ser despreciable.

La lectura de temperatura que vemos en el display del controlador la podemos percibir después de que el sensor la ha detectado en forma de un cambio de resistencia, la ha transmitido en forma de corriente y la ha reconvertido para que la misma pueda ser advertida en $^\circ\text{C}$ ó % escala en el display (en

este caso, la señal leída va de 0 a 100% cuando T va de 0 a 100°C, por lo que ambas escalas coinciden numéricamente). De esta manera, los valores de la función de transferencia $G(s) = Ts(s) / \% Out(s)$, no sólo representan la dinámica del proceso sino también la de todos los elementos involucrados.

Resulta así:

$$G = \frac{G_{trans} G_V G_P G_H}{K_H} \quad (6.11)$$

Donde

G_{trans} : Función de transferencia del transductor

G_V : Función de transferencia de la válvula

G_P : Función de transferencia del proceso

G_H : Función de transferencia del sensor de temperatura.

K_H : Ganancia del sensor de temperatura.

Controladores PID

Los controladores PID son instrumentos programables, generalmente usados en el nivel de control más bajo que los dispositivos de mediano nivel como PLCs, supervisores, y sistemas de monitoreo. Sin embargo, su importancia es tal que prácticamente la totalidad de los lazos simples de control los utilizan. Su función de transferencia depende de sus características constructivas, y la manera estándar corresponde a

$$G_C = K_C \left(1 + \frac{1}{T_I s} + T_D s \right) \quad (6.12)$$

Donde T_I es el tiempo integral y T_D es el tiempo derivativo. Tales denominaciones se deben a que, como puede demostrarse por propiedad de las transformaciones de Laplace, como consecuencia del agregado del segundo término, la señal de salida del controlador será proporcional al error; mientras que el tercero genera una componente en la señal de salida proporcional a la derivada respecto al tiempo.

Como se ha demostrado en el Ej. 6-2, la función de transferencia del controlador afecta la respuesta del sistema ante perturbaciones, y el empleo del operador lineal y los diagramas en bloques permiten comprender y anticipar las respuestas.

Si se emplea en un lazo de control automático y se atribuye a G_C una acción proporcional

$$G_C = K_C \quad (6.13)$$

El valor inverso de K_C multiplicado por 100 es lo que se conoce como Banda Proporcional BP (o *Proportional Band PB*)

$$PB = \frac{100}{K_C} \quad (6.14)$$

El siguiente diagrama en bloques representa el sistema que se realizará en la práctica operando el sistema en control automático de temperatura (lazo cerrado).

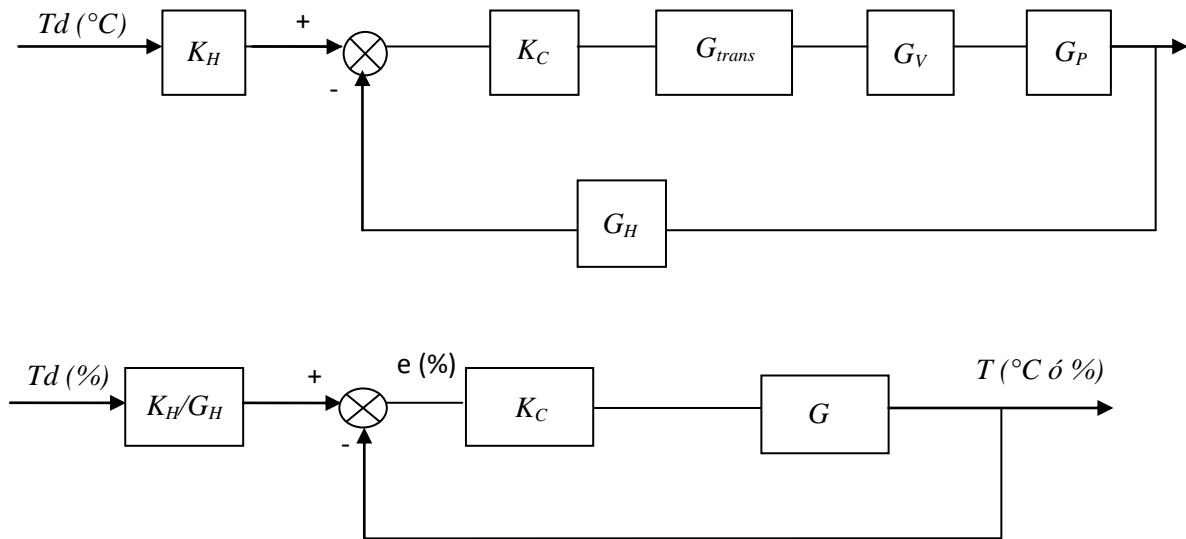


Figura 6.6. Diagramas de bloques del sistema (LC) equivalentes

Los parámetros estáticos y dinámicos de los bloques individuales correspondientes a los elementos que constituyen el lazo de control no se conocen en su totalidad. Sin embargo se puede reemplazar la información por un diagrama equivalente en términos de la función G dada por (6.11), cuyas características se han determinado experimentalmente. Pueden determinarse a partir de él diagramas de Bode o similares, que permiten un adecuado ajuste de un controlador programable. Esto significa seleccionar los valores adecuados de los parámetros en (6.12).

El método de las aproximaciones sucesivas es una práctica que permite seleccionar los valores de K_C , T_I y T_D trabajando directamente con el sistema operando bajo control, primero con acción proporcional, luego incorporando la acción integral, y por último la derivativa. Observando el efecto de los cambios de manera de incrementar las acciones de manera paulatina para evitar el caer en la inestabilidad, puede corroborarse el efecto de cada acción en el sistema real, y a la vez verificarse el buen desempeño del lazo de control para los parámetros elegidos del controlador.

Ej. 6-4 Ajuste de controladores PID por el método de las aproximaciones sucesivas

Motivación:

El ajuste experimental del controlador por aproximaciones sucesivas permite:

- Visualizar la frecuencia crítica y el período último del sistema.
- Evaluar el efecto de la banda proporcional, la acción integral y derivativa.

En las siguientes figuras pueden observarse los cambios escalón producidos en el valor deseado (T_{SP}) en la curva superior de color rojo; el cambio en la variable de proceso a controlar o variable medida (T), en la curva de color azul inmediata por debajo de T_{SP} ; y el valor de salida del controlador (m ó lo que se traduce en porcentaje de apertura de la válvula, %Out), en la curva inferior de color verde, para diferentes valores de la ganancia del controlador (K_C). En todos los casos, se parte de error nulo con un valor deseado inicial de 60°C y se incrementa súbitamente hasta 65 °C (caudal de operación del fluido de proceso: 200 L/h). Se procede de esta manera porque ensayos de caracterización realizados para distintos valores de estado estacionario demuestran que el sistema no es lineal. Si se parte del mismo punto de operación en todos los ensayos, los cambios observados en los resultados podrán atribuirse sin lugar a dudas al cambio en la ganancia del controlador.

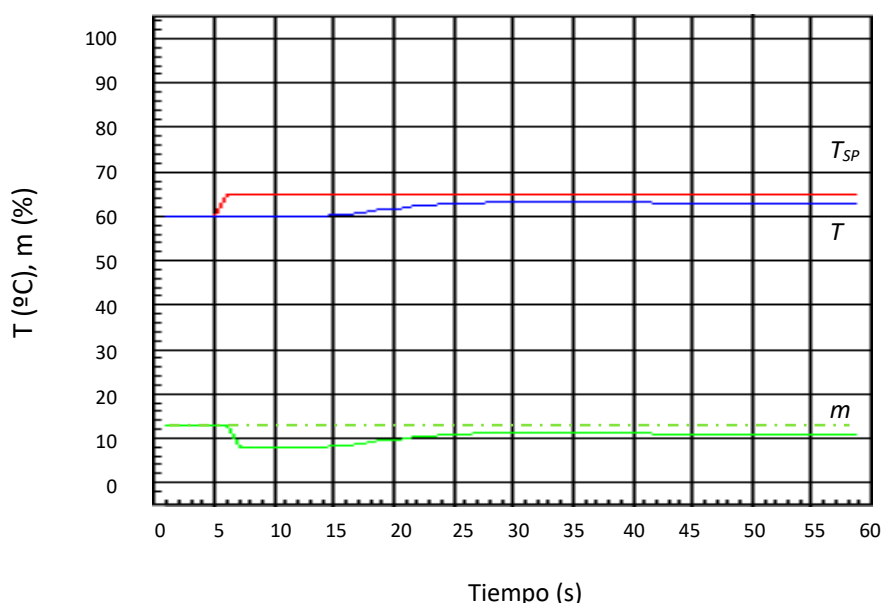
Control proporcional: efecto de la ganancia del controlador

Figura 6.7. Respuesta dinámica obtenida para un salto escalón de 5°C en el valor deseado (T_{sp}) - $|K_C| = 1$

La Figura 6.7 muestra los resultados experimentales obtenidos para $K_C = -1$. La respuesta inicial es lenta, pero es apenas oscilante. La línea punteada corresponde a la salida del controlador para error nulo. El error de estado estacionario que se alcanza no es nulo. Cabe notar que en este caso ($|K_C| = 1$) la variación de la señal de salida del controlador se corresponde perfectamente con el valor del error, que es igual a la diferencia entre las curvas roja y azul (salida = $K_C \cdot \epsilon$).

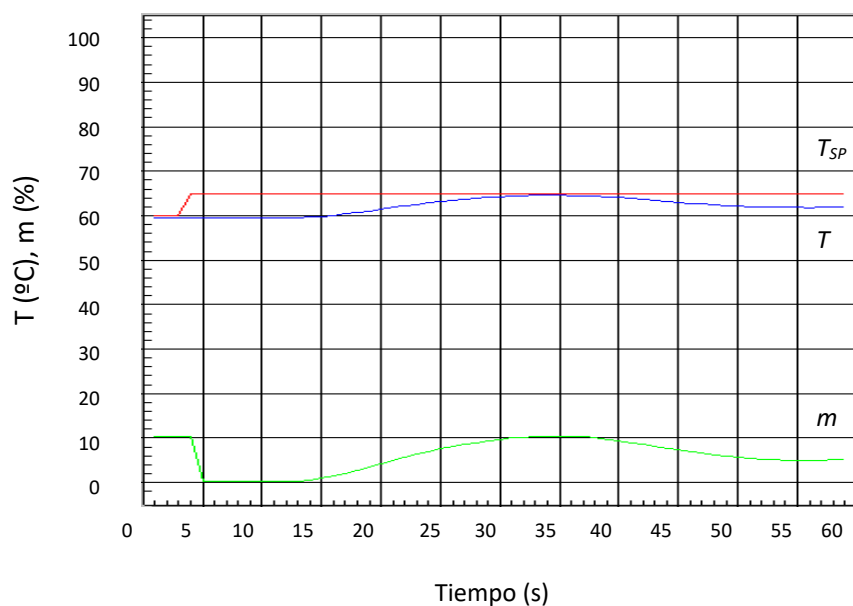


Figura 6.8. Respuesta dinámica obtenida para un salto escalón de 5°C en el valor deseado (T_{sp}) - $|K_c| = 2$

En el caso de $K_c = 2$, el error es casi nulo y la velocidad inicial es mayor (Figura 6.8). Las oscilaciones son mayores que para la de menor valor absoluto de K_c , sin embargo para el valor de K_c empleado se atenúan con el tiempo.

Máximo valor de ganancia: límite de estabilidad y frecuencia crítica

Las Figuras 6.9 y 6.10 muestran los valores obtenidos para el máximo valor absoluto de K_c

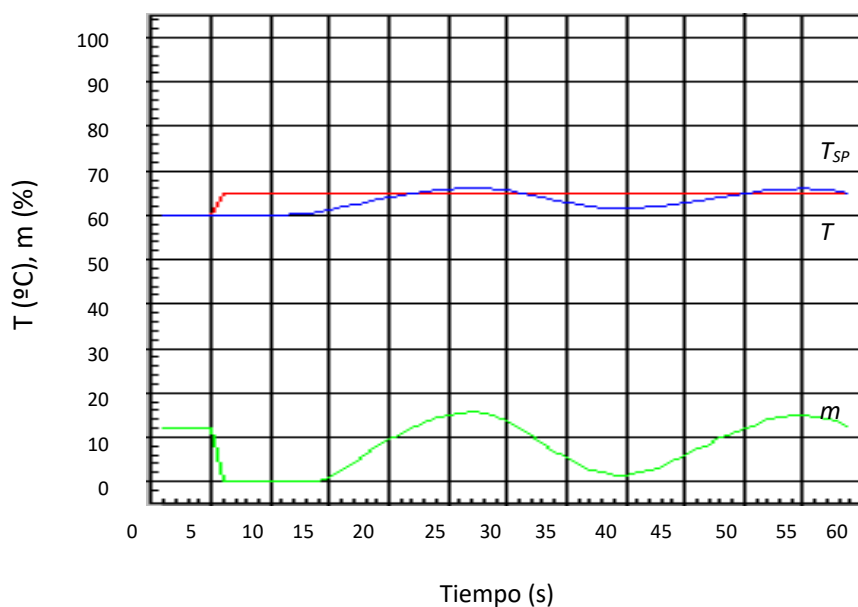


Figura 6.9. Respuesta dinámica obtenida para un salto escalón de 5°C en el valor deseado (T_{sp}) - $|K_c| = 3$

Para el caso de $|K_c|=3$, se alcanza en menor tiempo que a menores K_c el valor deseado, pero las oscilaciones son permanentes (no hay atenuación). Este valor de ganancia corresponde a lo que sería el valor máximo admisible de la ganancia, en el límite de la estabilidad (K_c máximo o K_c crítico). Este hecho es el que hace que se conozca este método como el de las *oscilaciones sostenidas* para la determinación de la ganancia crítica. En estas condiciones, el período se denomina último (P_u) y la frecuencia crítica ($\omega_c=2\pi/P_u$).

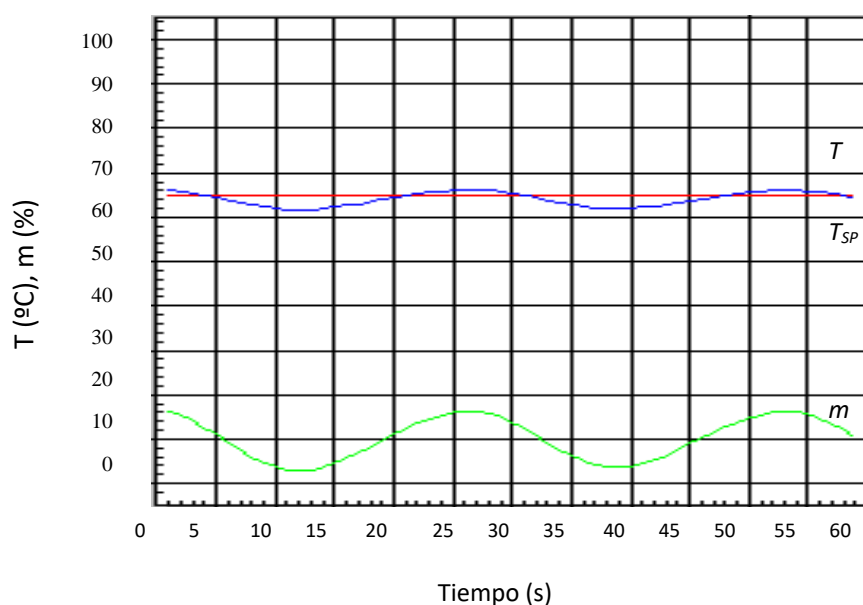


Figura 6.10. Estado estacionario para K_c máximo: el período último corresponde a la frecuencia crítica

Inestabilidad

Para valores de ganancia mayores al valor crítico (por ejemplo, como se observa en la Figura 6.11 con $K_c = -4$) el sistema resulta inestable. La amplitud de la señal de salida del controlador crece continuamente, al igual que la del error.

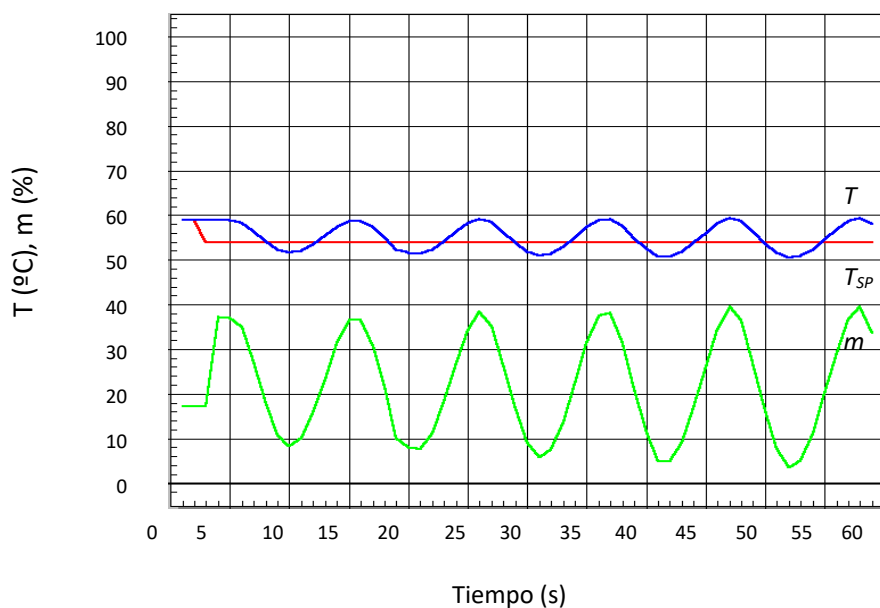


Figura 6.11. Respuesta dinámica obtenida para un salto escalón de 5°C en el valor deseado (T_{sp}) - $K_c = 4$
 $|K_c| > |K_{cm\acute{a}x}|$: Inestabilidad

Margen de ganancia

En el proceso de elección de los parámetros óptimos de operación del controlador hay algunos autores que establecen la relación entre el K_c óptimo y el máximo posible (*margen de ganancia*) igual a 2. La Figura 6.12 muestra la respuesta obtenida en el caso de $|K_c| = |K_{cm\acute{a}x}|/2$.

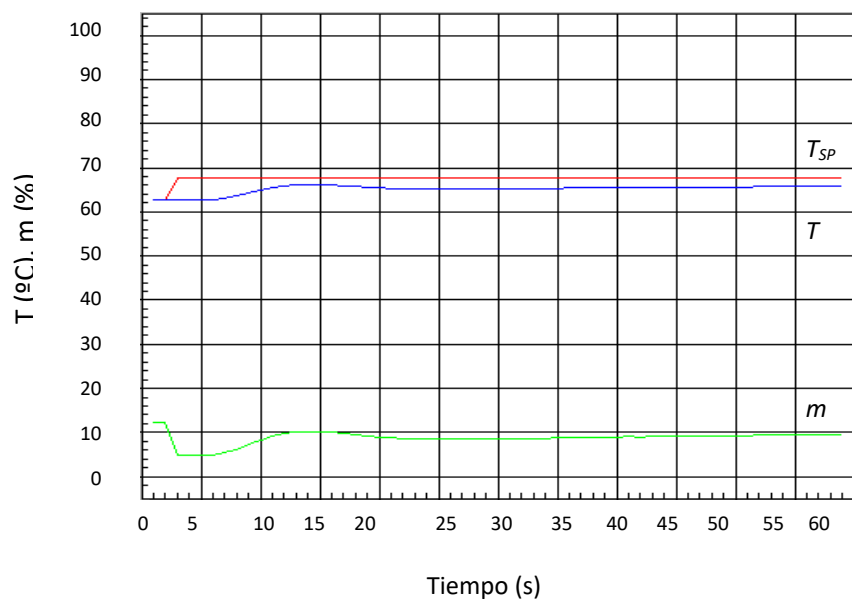


Figura 6.12. Respuesta dinámica para un salto escalón de 5°C en el valor deseado (T_{sp}) - $K_c = 1.5$
 $|K_c| = |K_{cm\acute{a}x}|/2$

La elección $|K_c|=0.5|K_{cm\acute{a}x}|$ es usual para el control proporcional. Es necesario notar que el control proporcional en algunos casos no resulta completamente satisfactorio; el error de estado estacionario no se elimina necesariamente en procesos y bajo ciertas condiciones de operación con la acción P, como en este ejemplo.

Acción Proporcional + Acción Integral (PI)

El agregado de acción integral elimina el error en estado estacionario (ee) y hace más rápida la respuesta inicial del sistema, pero puede inestabilizarla. Por ese motivo deben iniciarse las pruebas con nula o baja acción integral, e ir incrementándola.

La acción integral es menor cuanto mayor es T_I . Un valor de $T_I=\infty$ implica que sólo se ejerce acción P, pero ¿qué significa en la práctica un valor “infinito”? ¿qué tan pequeño debe ser T_I para ejercer una buena acción de control PI?

Las Figuras 6.13 y 6.14 muestran las respuestas obtenidas para T_I iguales a 10 min y 1 min respectivamente, valores de T_I mucho mayores a los tiempos característicos del proceso (ver Ejemplo 6-3). Puede observarse que aún para el menor de los valores de T_I (1 min) a los efectos prácticos no es efectiva la acción integral, el error de estado estacionario no se elimina a un tiempo razonable.

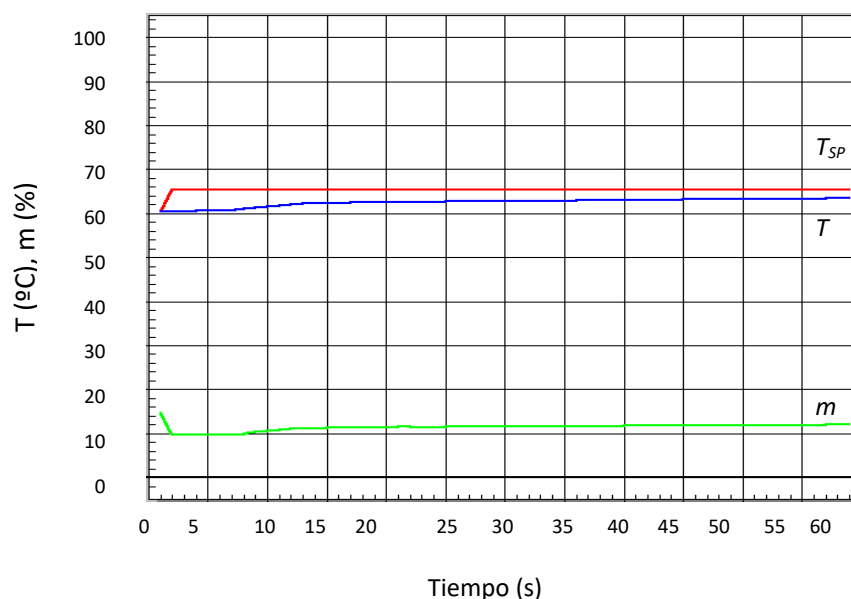


Figura 6.13. Proceso con Serpentín, $K_c = -1,2$ $T_I = 10$ $T_D = 0$

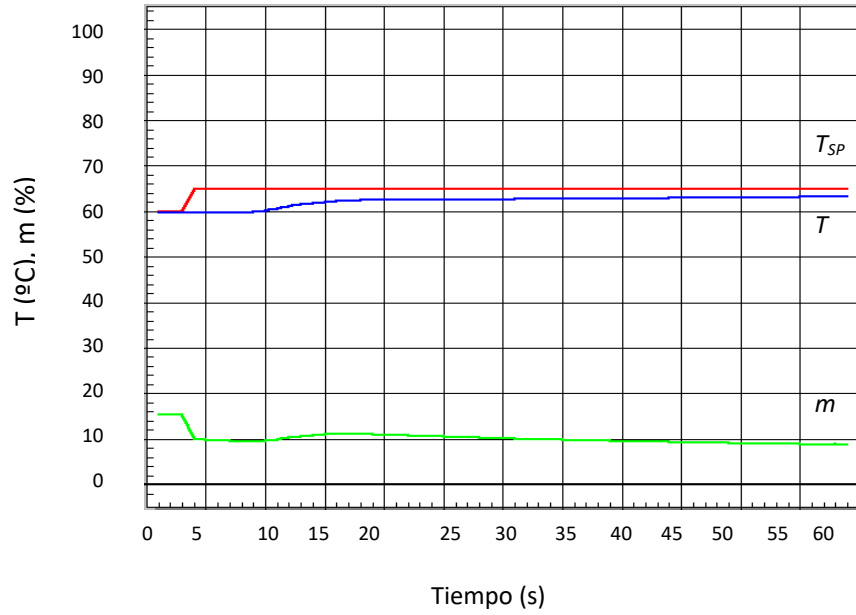


Figura 6.14. Proceso con Serpentin, $K_c = -1.2$ $T_I = 1$ $T_D = 0$

Valores de T_I mucho mayores a los tiempos característicos del proceso representan a los efectos prácticos no contar con acción integral; el error de estado estacionario no se elimina o lo hace de manera infinitamente lenta.

La Figura 6.15 muestra el efecto de la acción integral para T_I algo mayor, pero comparable a los tiempos característicos del proceso.

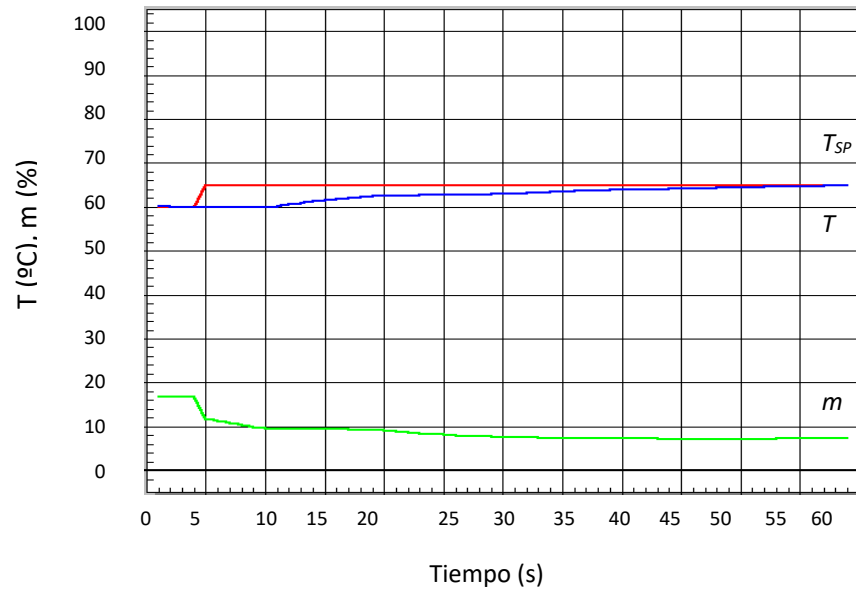


Figura 6.15. Proceso con Serpentin, $K_c = -1.2$ $T_I = 0.4$ $T_D = 0$

Para $T_I=0.4$ min la acción integral es evidente: se elimina el error de estado estacionario y es mayor la velocidad de respuesta a tiempos cortos. En la Figura 6.16 puede verse el incremento de la acción integral, para un valor de T_I menor al anterior e igual a 0.2min.

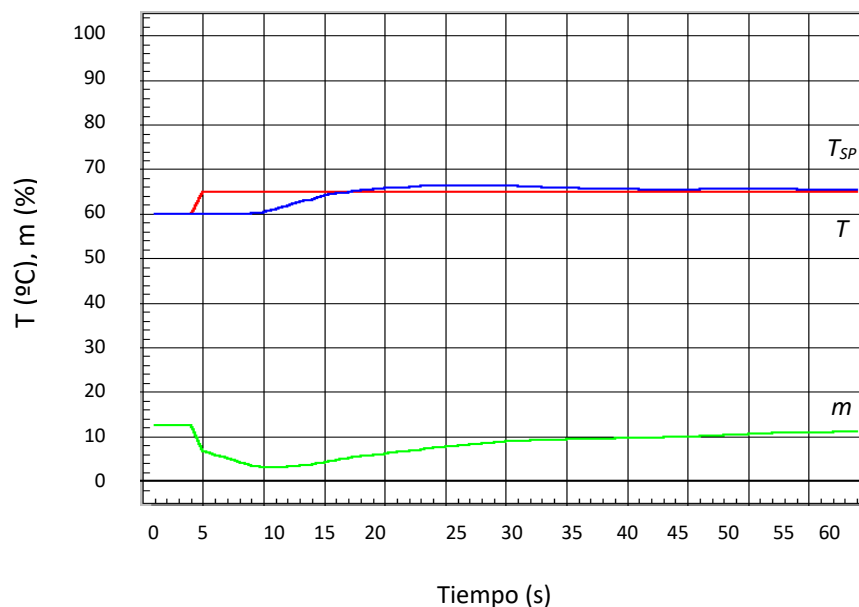


Figura 6.16. Proceso con Serpentín, $K_c = -1,2$ $T_I = 0.2$ $T_D = 0$

El incremento de la acción integral –disminución de T_I – elimina el error de estado estacionario y hace mayor la velocidad de respuesta a tiempos cortos, pero puede introducir oscilaciones que tienden a prolongarse más a medida que T_I disminuye.

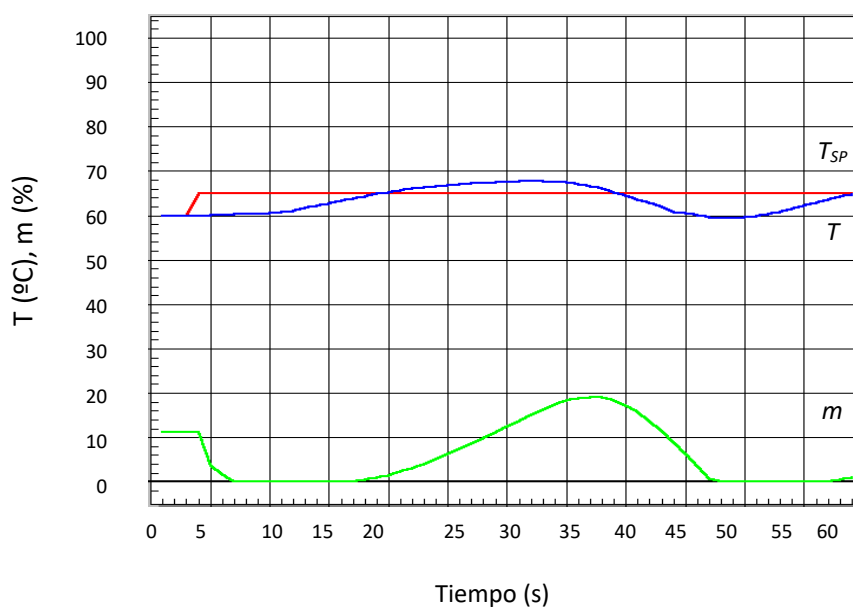


Figura 6.17. Proceso sin serpentín, $K_c = -1,3$ $T_I = 0.05$ $T_D = 0$

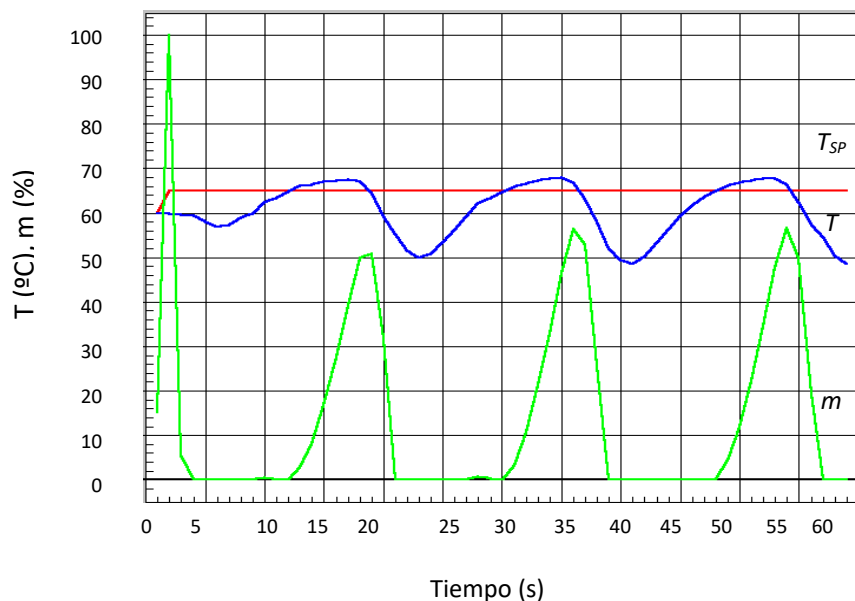


Figura 6.18. Proceso sin serpentín, $K_c = -1,3$ $T_I = 0,01$ $T_D = 0$

El incremento de la acción integral –disminución de T_I – aumenta la velocidad inicial, pero una disminución exagerada de T_I puede introducir oscilaciones permanentes y hasta la inestabilidad.

En este sistema, la variable de proceso a controlar se mantiene dentro de un rango de valores que está determinado por las limitaciones técnicas del sistema auxiliar de calentamiento de agua –la temperatura del baño calefactor está seteada en 70°C– y por el punto de trabajo del elemento final de control –el cierre total de la válvula–, que ocurre frecuentemente debido a las condiciones de trabajo seleccionadas. En este caso, **fue elegido un % de apertura inferior al 20% para error nulo, porque permite una interacción baja entre el sistema de control principal y el del baño calefactor.** Para mayores porcentajes de apertura, el fluido de proceso decrece mucho su temperatura, y la resistencia J1 no da abasto a calentar para mantener estable la temperatura del tanque.

Acción Proporcional + Acción Integral + Acción Derivativa

En los ejemplos siguientes se busca demostrar en qué casos la acción derivativa hace el sistema más estable (para una misma K_c y T_I), es decir, cuándo el agregado de acción derivativa presenta los beneficios esperados.

Además se analizarán otros casos, en que la elección inadecuada de los parámetros de ajuste del controlador ocasiona el efecto inverso al deseado y hasta puede inestabilizar el sistema.

Se repite el procedimiento anterior con $K_c = 1,2$ $T_I = 0,2$ y se aumenta el T_D desde 0,1 a 0,4.

Ejemplo en que el agregado de acción derivativa hace más estable al sistema

Para tener una referencia de comparación, se realiza un primer ensayo sin acción derivativa, con los resultados que se muestran en la Figura 6.19:

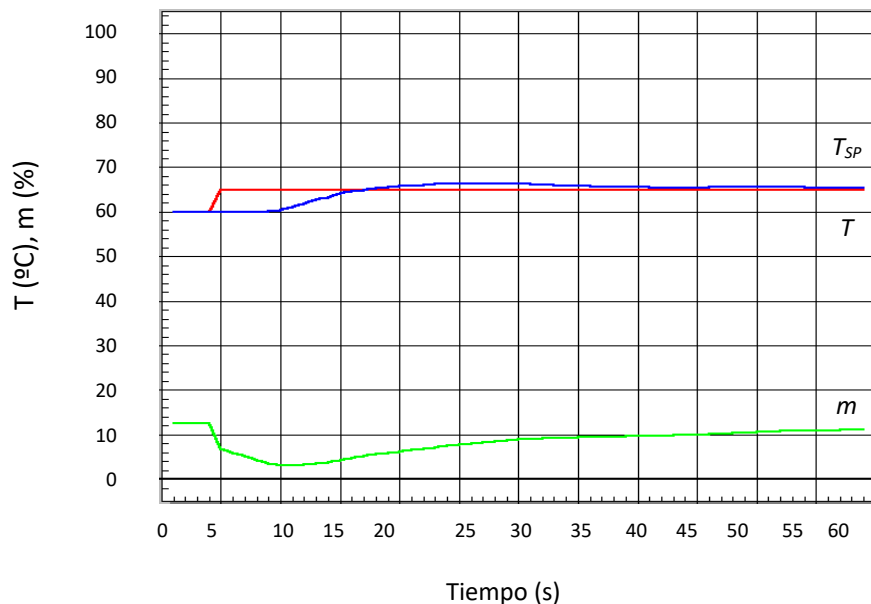


Figura 6.19. Proceso con serpentín, $K_c = 1,2$ $T_I = 0,2$ $T_D = 0$

Al agregarse acción integral con $T_D = 0,1$, en este caso, se observa cómo el sistema se hace más estable, aunque un poco más lento en la respuesta inicial.

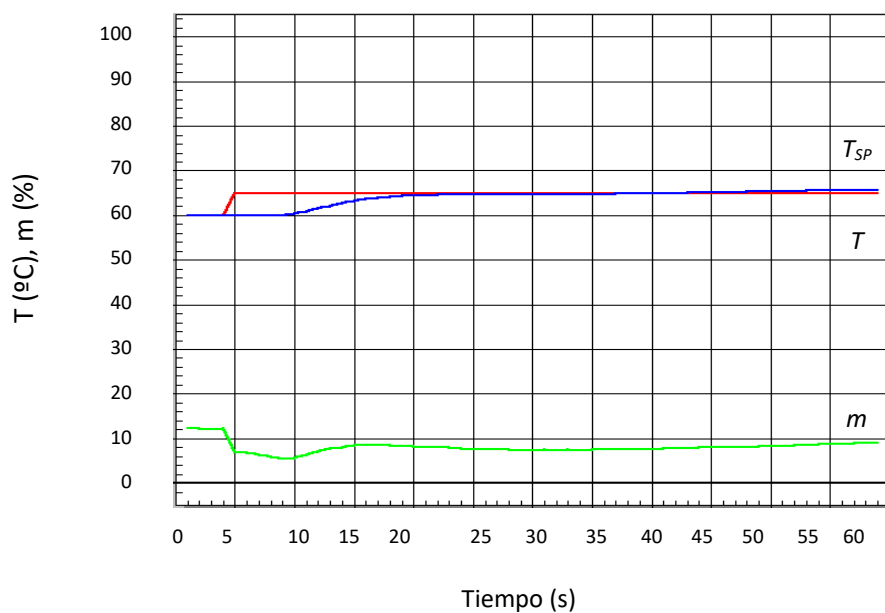


Figura 6.20. Proceso con Serpentín, $K_c = 1,2$ $T_I = 0,2$ $T_D = 0,1$

En este caso, se observa cómo el agregado de acción derivativa hace más estable el sistema. Aunque ahora es un poco más lenta la respuesta inicial, el sistema admite valores mayores de K_c , lo que significa alcanzar una mayor rapidez del lazo de control.

Ejemplo en el que el agregado de acción derivativa no aporta una mejora sustancial al sistema

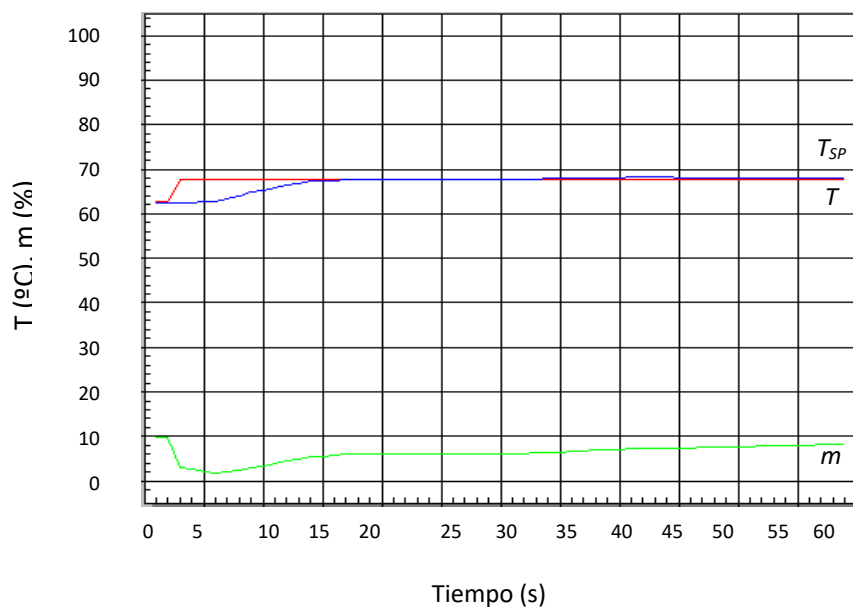


Figura 6.21. Proceso sin serpentín, $K_c = -1,3$ $T_I = 0,4$ $T_D = 0$

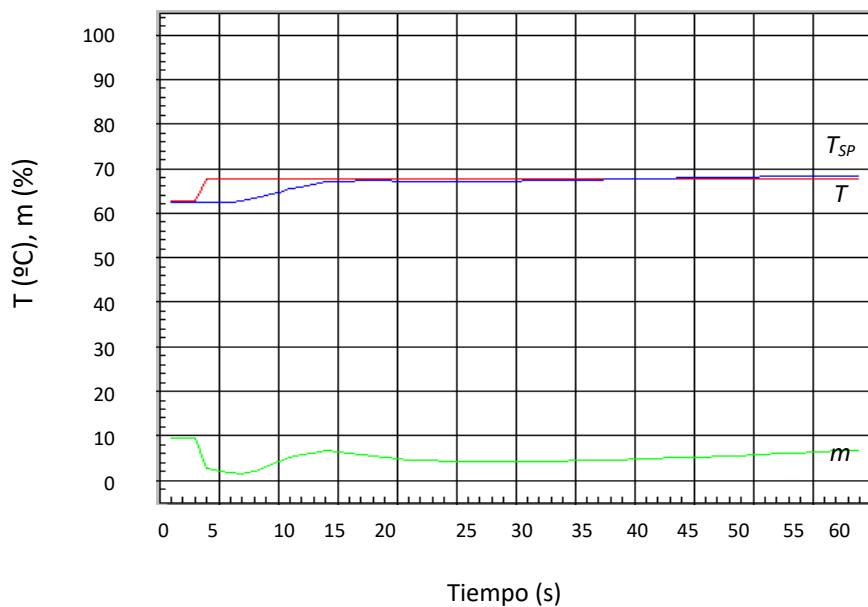


Figura 6.22. Proceso sin serpentín, $K_c = -1,3$ $T_I = 0,4$; $T_D = 0,1$

La Figura 6.21 muestra la acción PI con un valor de $T_I=0.4$ min. En este caso, al agregar acción derivativa ($T_D=0.1$, ver Figura 6.22) no hay diferencias notorias entre la acción PI y la PID. Esto se debe a que el valor de T_I es lo suficientemente alto como para que el sistema sea estable.

Si un sistema es estable y rápido, o tiene ruido, el agregado de acción derivativa no aporta una mejora substancial, inclusive puede provocar un efecto contrario al esperado (inestabilidad).

Ejemplo de una inadecuada elección de T_d

La Figura 6.23 muestra cómo se ve el resultado de una inadecuada selección del valor de T_D .

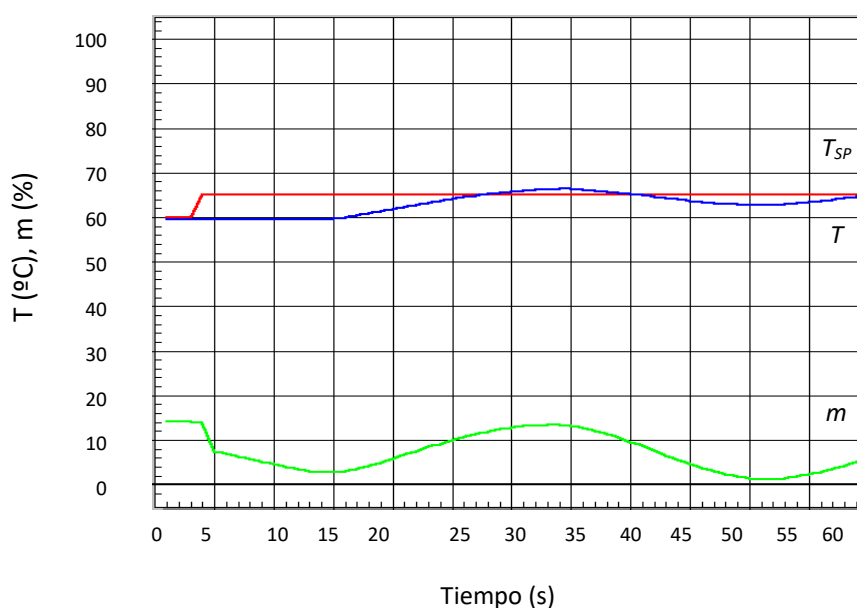


Figura 6.23. Proceso con serpentín, $K_c = -1.2$ $T_I = 0.2$ $T_D = 0.4$

Un valor de T_D mayor a T_I da como resultado un efecto contrario al esperado al agregar de acción derivativa: no hace más estable el sistema de control. Por el contrario, lo lleva a la inestabilidad.

Conocimientos adquiridos

El efecto de la acción proporcional, el agregado de acción integral y el agregado de acción derivativa puede verificarse rápidamente y en líneas generales los resultados concuerdan con el efecto esperado de acuerdo a bibliografía. Sin embargo, las experiencias con la UCT muestran que a veces las acciones más simples no sólo son suficientes, sino además más confiables.

En general la acción PI elimina el error de estado estacionario y brinda una respuesta con una buena relación de atenuación.

En el caso particular de la acción derivativa, ésta se agrega con la finalidad de estabilizar el sistema y permitir por lo tanto elegir valores mayores de K_c , lo que aumenta la velocidad de respuesta del sistema de control. Sin embargo, esto es así en sistemas simples, de múltiples polos, lineales. El agregado de acción derivativa en sistemas no lineales como el estudiado, o con ruido, o la elección de valores de TD inadecuados, pueden ocasionar un efecto inverso al deseado. La estabilidad del sistema puede comprometerse en ciertos casos, contrariamente a lo inferido a través de ejemplos dados en libros de texto vinculados con el control aplicado a procesos químicos.

Además de los temas referidos a la acción PID y el ajuste del controlador, la práctica muestra gráficamente también aspectos relacionados con el apartamiento de la linealidad asociados a la saturación de instrumentos. En los casos de inestabilidad particularmente pueden notarse discontinuidades en los valores alcanzados por la señal del controlador PI debido a que su salida alcanza un valor límite o de saturación (lo que se denomina “*windup*” del controlador) al igual que las señales de los actuadores (la válvula no puede abrirse o cerrarse más allá de sus límites prácticos). El ajuste por aproximaciones sucesivas evita situaciones de inestabilidad y errores grandes con permanencia en el tiempo, evitando por lo tanto el *windup* del controlador PI.

Ej. 6.5 Control de temperatura en un condensador de tubos y coraza

Motivación:

- Mejora del sistema y trabajo grupal e intergrupal (articula con E3-TAC).
- Proveer al reactor tanque agitado continuo (TAC) piloto visto en el Capítulo 3 una alimentación de caudal constante a temperatura de reacción deseada. Grupos diferentes de trabajo y funcionamiento conjunto de equipos interconectados incrementan el interés de la práctica.

Actividades realizadas con participación de estudiantes:

- Acondicionamiento del tanque de almacenamiento de agua blanda; agregado de línea para precalentar con vapor vivo; incorporación de trampa de vapor y línea de retorno de condensado, aislación del domo.
- Dimensionamiento e instalación de válvula reguladora de vapor y líneas auxiliares con válvula de alivio, filtro y manómetro. Tendido de cañerías para línea de agua desde el intercambiador de calor al reactor tanque agitado.
- Calibración de controlador electrónico PID (búsqueda de “*Manuales de Instalación y Uso*” cuando en la FI no estaba conectada a Internet, sin los buscadores actuales). Redacción de Manuales homólogos reducidos para facilitar el uso y programación del controlador a compañeros de otros grupos.

- Reemplazo de transmisores de temperatura (Pt100) defectuosos por RTD construido y caracterizado en la Planta, (Ej. en Capítulo 2).

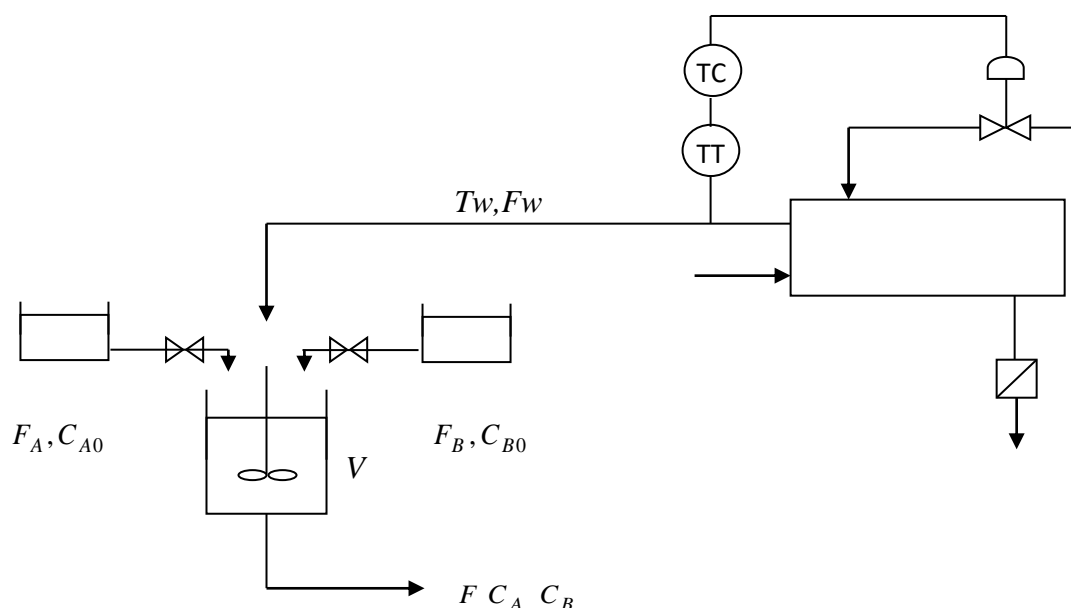


Figura E6-5.1. Control de temperatura de agua del intercambiador de tubos y coraza, alimentación del reactor TAC escala piloto

Desarrollo de la práctica

En este caso fue necesario controlar la temperatura del agua de salida del intercambiador/condensador, para derivarla como corriente de entrada al reactor tanque agitado (caudal constante, temperatura deseada). El sistema de control regula la entrada de la corriente de vapor a la coraza.

- Caracterización de proceso y sensor (RTD Capítulo 2).
- Puesta en marcha del proceso y selección del punto de operación.
- Recaudos para evitar la inundación del condensador.
- Reducción de grados de libertad por agregado de lazo control.

Conocimientos adquiridos

- Es importante tener en cuenta que un exceso en el caudal de agua de enfriamiento puede provocar una caída abrupta en la presión en la camisa, y una inundación del condensador, hecho que habitualmente podría no ser tenido en cuenta. Es importante también abrir las purgas de aire y de agua en la puesta en marcha; como así los bypass (¡recordar abrirlos y luego cerrarlos!).



Figura 6.24. Intercambiador de calor (condensador) de tubos y coraza

- Es común disociar el cálculo del área necesaria para una transferencia térmica adecuada; si bien es posible que el balance térmico indique que el área es suficiente, por razones propias de la operación el sistema puede presentar complicaciones (por ejemplo. en este caso con la inundación).
- El agregado de acción derivativa puede tener efecto contrario al esperado (estabilizar).

Ej. 6-6 Control de temperatura en reactor TAD escala piloto empleado en la obtención de jabón azufrado.

Motivación: *participación en un servicio comunitario (ver proceso en E3-TAD) y tareas para el armado, mejora y puesta a punto del sistema de control.*

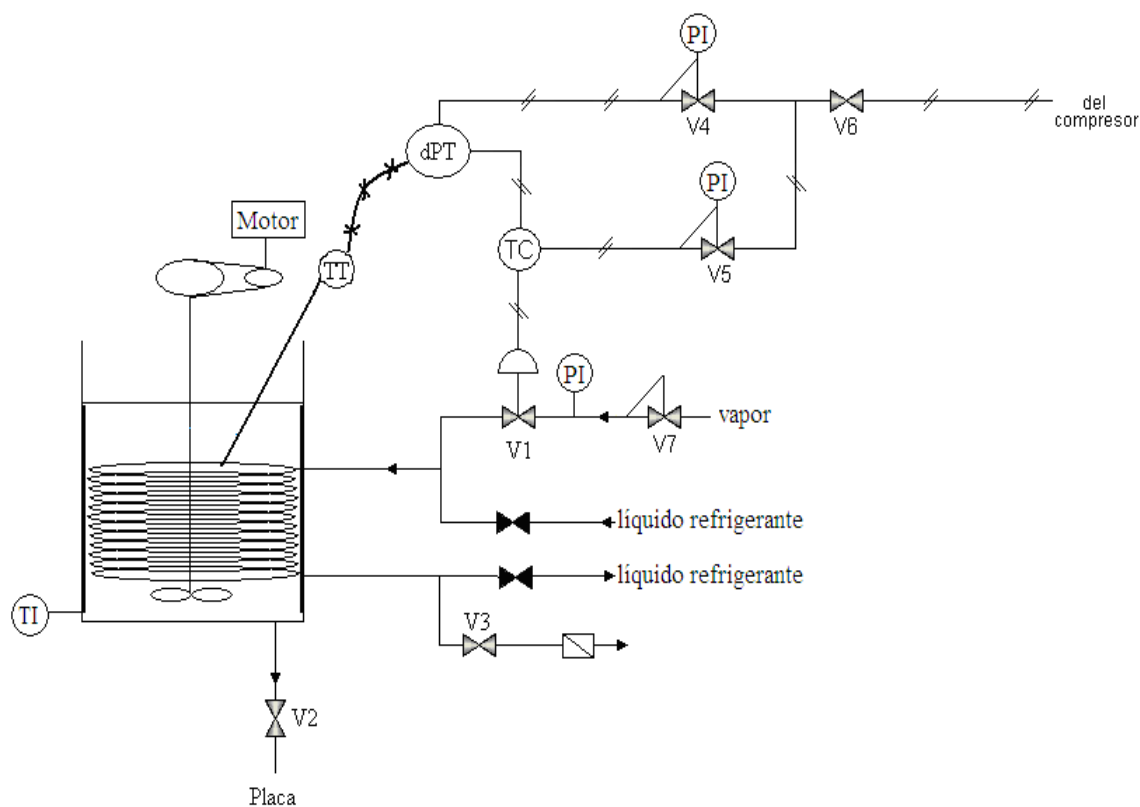


Figura E6-6.1. Control de temperatura de reactor TAD escala piloto

Actividades realizadas con participación de estudiantes:

(Relacionadas con control de T; para acondicionamiento del reactor ver Ej. Capítulo 3)

- Tendido de línea de vapor desde salida de válvula reguladora de presión de vapor hasta la válvula de control neumática.
- Arreglo y calibración de transmisor de temperatura (dPT boquilla-lengüeta).
- Instalación de trampa de vapor a la salida de la serpentina del reactor.
- Acondicionamiento del reactor y adecuación del sistema de agitación.
- Calibración de trasmisor de temperatura.
- Programación del controlador programable PID y puesta en marcha: pudo advertirse la conveniencia de poner en marcha el sistema en manual hasta alcanzar la temperatura de reacción, para luego transferir a control automático de acción proporcional, previa descarga del fuelle integral. De esta manera se evita el *wind-up* observado en ensayos previos con acción PI y grandes períodos de error no nulo, que deriva en la saturación del controlador.

Conocimientos adquiridos

- **Puesta en marcha del sistema de control e importancia de advertir el *wind-up* debido a la acción integral. Selección adecuada del signo y ganancia del controlador, advirtiéndose que en sistemas como el de control de temperatura del TAD escala piloto la sola acción proporcional es suficiente para una respuesta rápida y error prácticamente nulo.**
- **Una restricción al flujo en la salida del serpentín es imprescindible para que el vapor condense y se pueda calefaccionar adecuadamente el reactor, y ésta debe superar un valor mínimo o, de lo contrario, el vapor “se escapa”. Si bien es obvio, es interesante notar cómo, previo al agregado de la trampa de vapor, en la práctica se demora en advertir el motivo de no alcanzar el nivel de temperatura deseada.**

Resumen del Capítulo 6

En este capítulo se pudieron observar ejemplos de prácticas realizadas con equipos cuya puesta en funcionamiento y valor fue posible en virtud del aporte de trabajo realizado con el deseo de mantener y mejorar las condiciones de trabajo, para aprovechar al máximo las prácticas del ciclo lectivo en curso y también con la intención de dejar en el ámbito de estudio nuevas posibilidades a los estudiantes que en el futuro los precedieran.

La caracterización experimental de la dinámica de procesos e instrumentos, algunos de ellos ya conocidos por su empleo en prácticas previas en la planta, permite integrar conocimientos y reforzar conceptos introducidos en el Capítulo 2. Finalmente puede reunirse información concreta sobre las características inherentes y efectivas de válvulas que constituyen el elemento final de control de los

sistemas de nivel y temperatura, de manera de compensar variaciones de ganancia por alinealidades en los procesos asociados.

Las prácticas descriptas permiten comprender el significado físico de parámetros asociados a sistemas lineales y cómo advertir el apartamiento de la linealidad en sistemas reales, el reconocimiento de los elementos que forman un lazo de control y la identificación de funciones de transferencia de instrumentos y procesos.

Las ventajas del control automático se demuestran con claridad, aunque en algunos casos también la conveniencia de no redundar en acciones de control, o de elegir con criterio los parámetros de ajuste. La alternativa práctica de ajuste de controladores por aproximaciones sucesivas permite visualizar el período último y la frecuencia crítica del sistema.

También se incluyen aspectos prácticos como la limitación de la acción derivativa, cómo evitar el *wind-up* asociado a la acción integral, ventajas del empleo de posicionador y sus limitaciones para evitar la histéresis de las válvulas de control.

Nomenclatura del Capítulo 6

A	Área del tanque [m ²]
F ₀	Caudal de entrada [m ³ /s]
h	Nivel en el tanque [m]
K	Ganancia
t	Tiempo [s]
T	Temperatura (K)
TI, TD	Tiempo integral y derivativo [s]
G _i (s)	Función de transferencia
x	Variable de entrada al sistema
y	Variable de salida del sistema
m	Valor de salida del controlador [%]
R	Resistencia de la válvula / ganancia del proceso
s	parámetro de la transformada de Laplace [s ⁻¹]
V	Volumen [m ³]

Subíndices

ag	agregado
ee	estado estacionario
c	relativo al controlador
v	relativo a la válvula
p	relativo al proceso
h	altura
H	relativo al medidor / transmisor
I	integral
D	derivativo
m	medido
LA	lazo abierto
LC	lazo cerrado
LD	lazo directo
SP	<i>set point</i> (valor deseado)

BIBLIOGRAFÍA

- Aboghander N., Shaikh A., 2006. A chemical engineering laboratory experiment: Isothermal laminar-flow reactor. *Journal of Chemical Engineering of Japan* Vol 39, Nº6, 678-681.
- Aris R., 1975. *The mathematical theory of diffusion and reaction in permeable catalyst*. Oxford University Press, New York.
- Bamford C.H. and Tipper C.F.H. Eds, 1970. *Comprehensive Chemical Kinetics* Vol 10 Elsevier Publishing Company New York.
- Trevone P.A., Betz Laboratories, Inc., 1991. *Handbook of Industrial Water Conditioning*, 9thEd.
- Bidabehere C.M., 2002. Tesis: Determinación de resistencias difusivas en zeolitas comerciales mediante técnicas dinámicas. Facultad de Ingeniería, UNMdP, Mar del Plata.
- Bidabehere C.M., 2012. Test rápido y confiable para predecir la remoción de arsénico en agua por materiales adsorbentes. Libro de Resúmenes del I Congreso Internacional de Ciencia y Tecnología Ambiental, y I Congreso Nacional de la Sociedad Argentina de Ciencia y Tecnología Ambiental, p.248. Mar del Plata, Argentina.
- Bidabehere C.M., 2013. Factor de efectividad transitorio. XVIII Congreso Argentino de Catálisis. Nueva Editorial Universitaria U.N.S.L. Id Nº 150. San Luis, Argentina.
- Bidabehere C.M., 2013. Aplicación del Factor de efectividad transitorio al Análisis de la Dinámica de reactores con Partículas Porosas. XVIII Congreso Argentino de Catálisis. Nueva Editorial Universitaria - U.N.S.L., San Luis, Argentina.
- Bidabehere C.M., García J.R., Sedrán U., 2015. Transient effectiveness factors in the dynamic analysis of heterogeneous reactors with porous catalyst particles, *Chemical Engineering Science* 137, 293-300.
- Bidabehere C., Santalla E., 2012. Innovación en interacción interinstitucional para la optimización de los recursos y la formación integral del ingeniero químico. Congreso Argentino de Enseñanza de la Ingeniería (CAEDI 2012).
- Bidabehere C., Sedrán U., 2006. Use of stirred tank reactors for the assessment of adsorption constants in porous solid catalysts with simultaneous diffusion and reaction. Theoretical analysis. *Chemical Engineering Science* 61, 2048-2055.
- Bird R.B., Stewart W., Lightfoot E.N., 2002. *Transport Phenomena*. John Wiley & Sons, New York.
- Bischoff K., 1965. Effectiveness factor for general reaction rate forms. *AIChE Journal* 11, 351-355.
- Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S., 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. *Journal of the American Chemical Society* 69 (11), 2836-2848.
- Brown T.L., Le May H.E., Bursten B.E., *Química - La Ciencia Central*, Pearson Educación.
- Caldwell L., 1982. Gas-solid mass transfer in a spinning catalyst basket reactor. *Applied Catalysis* 4, 13-18.
- Carberry J.J., 1980. *Ingeniería de las reacciones químicas y catalíticas*. Géminis, Buenos Aires.
- Considine G.D., 1994. *Process Instruments and Controls Handbook*. Mc Graw- Hill.
- Cooper W.D., Helfrick A.D., 1991. *Instrumentación, electrónica moderna y técnicas de medición*. Prentice Hall-Hispanoamérica, México.
- Ewing G.W., 1997. *Analytical Instrumentation Handbook*. Marcel Dekker, Nueva York.

- Fogler H.S., 1999. Elements of Chemical Reaction Engineering. Prentice Hall International Inc., New Jersey.
- Fogler H.S., 2001. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. 3ª. Ed., Pearson Educación, México.
- Frost A., 1981. Measurement of effective diffusivity from effluent concentration of a flow through diffusion cell. AIChE Journal 27, 813-818.
- Froment G.F., Bishoff K.B., 1977. Chemical Reactor Analysis and Design. John Wiley & Sons, Nueva York.
- Glueckauf E., 1955. Theory of chromatography, Part 10.- Formulae for diffusion into spheres and their application to chromatography. Transactions of the Faraday Society 51, 1540-1551.
- Gogate M.R., 2015. Web exclusive: Design and selection of laboratory reactors for catalyst testing. Chemical Engineering Online.
- Gonzo E., Gottifredi J., Romero L., 1988. Effectiveness factors and selectivity for parallel catalytic reactions with Langmuir-Hinshelwood kinetics. Chemical Engineering Science 43, 705-711.
- Goto M., Hirose T., 1993. Approximate rate equation for intraparticle diffusion with or without reaction. Chemical Engineering Science 48, 1912-1915.
- Gottifredi J., Gonzo E., Quiroga O., 1981. Isothermal effectiveness factor - I Analytical expression for single reaction with arbitrary kinetics slab geometry. Chemical Engineering Science 36, 705-711.
- Harland C.E., 1994. Ion exchange, Theory and Practice. The Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Haynes H., 1986. An explicit approximation for the effectiveness factor in porous heterogeneous catalysts. Chemical Engineering Science 41, 412-415.
- Helfferrich F., 1965. Ion-exchange kinetics V. Ion exchange accompanied by reactions. The Journal of Physical Chemistry Vol 69, Nº4, 1178-1187.
- Hines A.L., Maddox R. N., 1985. Mass Transfer, Fundamentals and Applications.
- Juanes F.J., Donato P. G., Wagner G.; Bidabehera C. M., 2008. Filtros Purificadores y Ablandadores de Agua para Consumo Humano. Actas del V Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental. Mar del Plata, p.159.
- Juanes F.J., Orofino A., Wagner W., Bidabehera C. 2010. Importancia de los cambios de escala en experiencias de laboratorio para el estudio de operaciones de transferencia de masa. Libro de Actas del VI Congreso Argentino de Ingeniería Química (CAIQ2010). Mar del Plata, Argentina, 26-29, p.210. ISBN 1850-3500; y CD con trabajos completos VI CAIQ ISBN 1850-3519.
- Juanes F.J.; Orofino A.; Wagner G.; Bidabehera C. M., 2010. Mediciones conductimétricas en sistemas no diluidos y su aplicación práctica en estudios de cinética química. Libro de Actas del VI Congreso Argentino de Ingeniería Química (CAIQ2010), Mar del Plata, Argentina, p.199, 26-29. ISBN 1850-3500; CD con trabajos completos VI CAIQ ISBN 1850-3519.
- Kim D., 1989. Linear driving force formulas for diffusion and reaction in porous catalysts, AIChE Journal 35, 343-346.
- Kaabeche-Djerfati K., Bendjaballah-Lalaoui N., Semra S., 2011. Effect of medium capacity on the relationship between chemical heterogeneity and linearly adsorbed solute dispersion into fixed beds. Vol. 5,4. 201. World Academy of Science, Engineering and Technology. International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering.

- Kim D., 2008. Approximations for unsteady-state diffusion and reaction in porous catalyst and their application to packed-bed reactor. *AIChE Journal* 54, 2423-2431.
- Kim D., 2009. Linear driving force formulas for unsteady-state diffusion and reaction in slab, cylinder and sphere catalyst. *AIChE Journal* 33, 834-839.
- Kim D., Lee J., 2012. High-order approximations for unsteady-state diffusion and reaction in slab, cylinder and sphere catalyst. *Korean Journal of Chemical Engineering* 29, 42-48.
- Kopecký F., 1989. Practical and numerical exercises from physical chemistry for pharmacy, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava.
- Lee J., Kim D., 2006. An approximation method for the effectiveness factor in porous catalysts. *Chemical Engineering Science* 61, 5127-5136.
- Lee J., Kim D., 2011. Simple high-order approximations for unsteady-state diffusion, adsorption and reaction in a catalyst. *Chemical Engineering Journal* 173, 644-650.
- Lee J., Kim D., 2013. Global approximations of unsteady-state adsorption, diffusion, and reaction in a porous catalyst. *AIChE Journal* 59, 2540-2548.
- Levenspiel O., 1975. *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Reverté, Barcelona.
- Levenspiel O., 1993. *The Chemical Reactors Omnibook*. OSU Book Stores INC, Oregon.
- Luyben W.L., 1990. *Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers*. Mc Graw Hill, Nueva York.
- Masoneilan, 2000. *Masoneilan Control Valve Sizing Handbook*. Dresser Industries.
- Marilin T. E., 1995. *Process Control, designing processes and control systems for dynamics performance*. Mc Graw-Hill, New York.
- Marroquin de la Rosa J., Morones Escobar R., Viveros García T., Ochoa-Tapia J., 2002. An analytic solution to the transient diffusion-reaction problem in particles dispersed in a slurry reactor. *Chemical Engineering Science* 57, 1409-1417.
- Mendez A.M., Madeira L.M., Magalhães F.D., Sousa J.M., 2004. An integrated chemical reaction engineering lab experiment. *Chemical Engineering Education*. 228-235.
- Miró E., Ardiles D., Lombardo E., Petunchi J., 1986. Continuous stirred tank reactor (CSTR) transient studies in heterogeneous catalysis. *Journal of Catalysis* 97, 43-51.
- Namane A; Hellal A., 2006. The dynamic adsorption characteristics of phenol by granular activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, B137, 618-625.
- Oberoi A., Kelly J., Fuller O., 1980. Methods of interpreting transient response curves from dynamic sorption experiments. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 19, 17-21.
- Oremusová J., 2007. *Manual for laboratory practice in physical chemistry for students of pharmacy*, Departament of Physical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Comenius University, Bratislava.
- Parada E., Dreisinger D., Wikomirsky J., 2010. Evaluación de resinas de intercambio iónico para el control del hierro en soluciones de electro-obtención de cobre. *Revista de Metalurgia*. 46. 331-339. ISSN: 0034-8570.
- Pellicano A., Bidabehere C., 2000. Determinación experimental de parámetros estadísticos y dinámicos en el ablandamiento de agua con resinas de intercambio tónico SAR en un reactor agitado heterogéneo.
- Perry R.H., Chilton C.H., 1992. *Manual del Ingeniero Químico*. Mc Graw-Hill, México.

- Ruthven D. M, 1984. Principles of Adsorption & Adsorption Processes, Wiley, New York.
- Satterfield C., 1981. Mass transfer in heterogeneous catalysis. R. E. Krieger Pub. Co., Malabar, Florida.
- Schobert M., Ma Y., 1981a. Isomerization of cyclopropane on synthetic faujasite by pulse technique. I. Mathematical model. Journal of Catalysis 70, 102-110.
- Schobert M., Ma Y., 1981b. Isomerization of cyclopropane on synthetic faujasite by pulse technique. II. Experimental study. Journal of Catalysis 70, 111-122.
- Seader J.D., Henley E., 2005. Separation process principles. Second Edition. John Wiley & Sons, Inc.
- Semra S., Sardin M., Somonnot M.O., 2009. A new mixing-cell-in-series model to predict breakthrough curve in chemically heterogeneous media at column scale. Chemical Product and Process Modeling. Vol. 4,1.A art. 31.
- Sherwood T. K., Pigford R. L., Wilke C. R., 1979. Transferencia de masa, Géminis, Buenos Aires, 588-633.
- Smith J.M., 1989. Ingeniería de la Cinética Química. Compañía Editorial Continental, México.
- Smith J.M., 1970. Chemical Engineering Kinetics, 2nd ed. Mc Graw Hill, Tokyo.
- Smith C.A., Corripio A.B., 1991. Control Automático de Procesos; Teoría y Práctica. Limusa, México, ISBN 968-18-3791-6.
- Spirax Sarco. Instalación válvula reguladora de presión serie 25P. Spirax Sarco Limited.
- Stephanopoulos G., 1989. Chemical Process Control; an Introduction to Theory and Practice. Prentice-Hall, New Jersey.
- Szukiewicz M., 2000. New approximate model for diffusion and reaction in a porous catalyst. AIChE Journal 46, 661-665.
- Szukiewicz M., 2002. An approximate model for diffusion and reaction in a porous pellet. Chemical Engineering Science 57, 1451-1457.
- Szukiewicz M., Petrus R., 2004. Approximate model for diffusion and reaction in a porous pellet and an effectiveness factor. Chemical Engineering Science 59, 479-483.
- Thiele E.W., 1939. Relation between catalytic activity and size of particle. Industrial & Engineering Chemistry 31, 916-920.
- Trietley H.L. 1986. Transducers in Mechanical and Electronic Design. Marcel Dekker, Nueva York.
- Wang G., Chen Z., Lan X., Wang W., Xu C., Gao J., 2011. Restricted diffusion of residual molecules in catalyst pores under reactive conditions. Chemical Engineering Science 66, 1200-1211.
- Weisz P., Hicks J., 1962. The behavior of porous catalyst particles in view of internal mass and heat diffusion effects. Chemical Engineering Science 17, 265-275.
- Weekman V.W. Jr, 1974. Laboratory reactor and their limitations. AIChE Journal Vol. 20 No. 5, 833-840.

Links relacionados con el tratamiento de agua:

- Código Alimentario Argentino. Marco regulatorio – Ministerio de Agricultura, Ganadería y Pesca.
[http:// www.alimentosargentinos.gov.ar/programa_calidad/marco_regulatorio/caa.asp](http://www.alimentosargentinos.gov.ar/programa_calidad/marco_regulatorio/caa.asp)
- Estándares de calidad de agua. <http://www.lenntech.es/estandares-de-validad-del-agua.htm>
- Tabla comparativa de estándares OMS – UE. 2011. <http://www.lenntech.es/tabla-comparativa-estandares-oms-ue.htm#ixzz1NVdlzxGB>

Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th Ed. APHA-AWWA-WPCF, Washington, DC 1989.

APÉNDICE 1 - SIMBOLOGÍA NORMALIZADA

Algunos ejemplos de los elementos más frecuentemente utilizados en los diagramas tecnológicos son:

Válvulas

Válvula manual

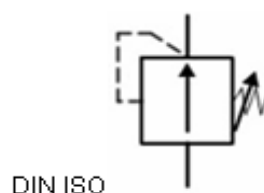


N. A.



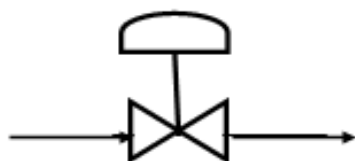
N. C.

Válvula reguladora

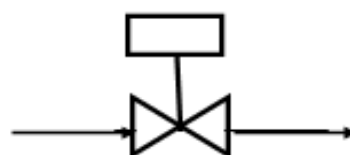


DIN ISO

Válvula de control

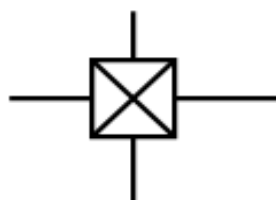


Accionamiento Neumático



Accionamiento Eléctrico

Otras



ISA

Válvula de cuatro vías



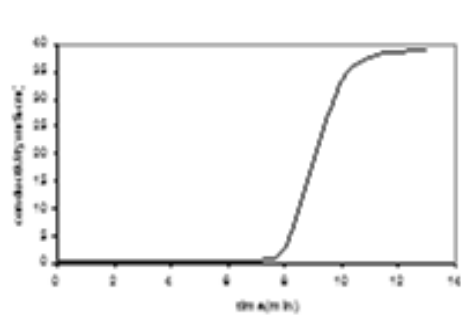
ISO

cuatro vías y dos posiciones

Señales analógicas y discretas:

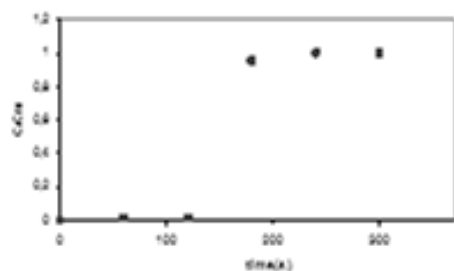
Las señales analógicas son continuas en el tiempo, por ejemplo la señal de tensión de una termocupla.

Las señales discretas toman valor solamente para casos puntuales en el tiempo, por ejemplo cuando se utiliza un datalogger para la adquisición de datos.



Analógicas:

Ej: Salida de transmisor de conductividad de la Planta Piloto



Discretas:

Ej: Adquisición de datos Datalogger + tarjeta RS232 de la PC de la Planta Piloto

Rango de señales analógicas más comunes:

- señal neumática: el rango usual es de 3 a 15 psig (alimentación 20 psig)
- señal eléctrica: rangos usuales 4-20 mA, 1-5 Vdc, 0-10 Vdc, etc. (fuente ± 10 Vdc, 24 Vdc, etc)

Símbolos de líneas

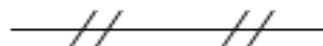
Línea de proceso principal



Línea secundaria



Línea neumática



Línea eléctrica (USA)



Línea eléctrica (internacional)



Línea hidráulica



Línea capilar



Electromagnética o sónica



Fuentes o Suministro o Alimentación (o purgas) – Abreviaturas (ISA)

AS	Alimentación de aire
ES	Alimentación eléctrica
GS	Alimentación de gas
HS	Alimentación hidráulica
SS	Alimentación de vapor
WS	Alimentación de agua

Instrumento discreto o aislado

Montado en campo (sobre equipo)



F: función (I, T, C)

V: variable [P, T, F, L, C(A), V, E, I, J]

Montado en tablero (en cabina de control, consola)

Accesible al operador



Detrás del tablero



Elementos varios

Filtros



DIN ISO

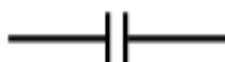
Trampa de vapor



Vapor

Condensado

Placa orificio



APÉNDICE 2 - TERMOCUPLAS

Sean dos metales A y B, si ambos extremos se hallan soldados y a dos temperaturas diferentes, T_0 y T , se genera una fem $E(T-T_0)=E(T)-E(T_0)$. La medición de la tensión generada permite inferir la temperatura. Tablas de la relación tensión-temperatura de los pares de uso más frecuente pueden encontrarse en manuales de normas (por ejemplo ASTM) y en catálogos comerciales.

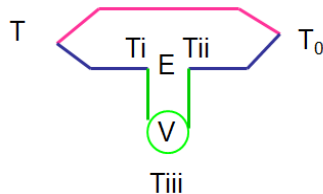
La información técnica sobre las termocuplas es abundante y muy accesible. Sin embargo, las dudas sobre aspectos prácticos son menos difundidas, y son las que aquí se incluyen.

Las preguntas más frecuentes referidas al uso de termopares son:

¿Cómo se realizan las mediciones sin junta de referencia?

El circuito se cierra con un tercer metal (puntas de tester, verde). Puede demostrarse que el circuito es equivalente a otro, con un metal C a T_0

Sean dos metales A y B, si ambos extremos se hallan soldados y a dos temperaturas diferentes, T_0 y T , se genera una fem $E(T-T_0)=E(T)-E(T_0)$



En Tablas $T_0 = T_{ref} = 0^\circ\text{C}$
 $E = E(T) - E(0^\circ\text{C})$

con E medida -Tabla -> T

(Ti debe ser = Tii)

Medición sin junta referencia

El circuito se cierra con un tercer metal (puntas de tester, verde)
 Puede demostrarse que el circuito es equivalente a otro,
 con un metal C a T_0



C puede ser medidor de V a T_{amb} ,
 En este caso $E = E(T) - E(T_{amb})$

Figura A2-1. Esquema mostrando la medición de temperatura con termopares

¿Qué ocurre en el caso de las termocuplas con juntas soldadas ?

Podría pensarse que se forman pares adicionales

- La vaina debe estar conectada a tierra para evitar que el ingreso de “ruido” a los circuitos de medición. Esta debe ser igual a la tierra del instrumento de medición.
- Amplificadores diferenciales son los que miden en un circuito electrónico la tensión debida a los efectos Peltier y Thomson del par (junta de medición y cables compensados) y lo hacen de manera de que la señal del par no se vea afectada por ninguna otra.
- Todo el circuito electrónico del elemento de medición de tensión está diseñado para evitar la formación de “pares” adicionales, por ejemplo favoreciendo la uniformidad de la temperatura.
- Blindaje = cables tipo coaxil o par trenzado.

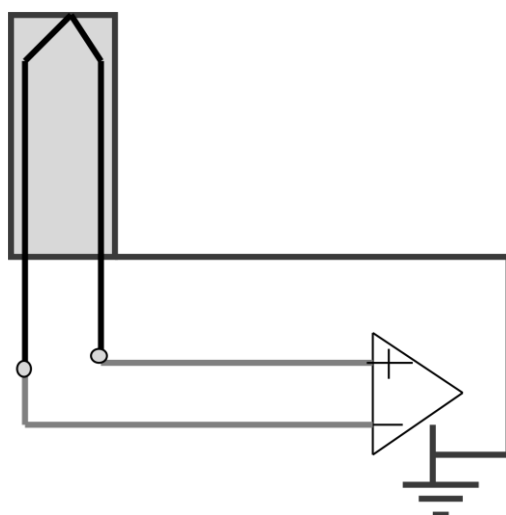


Figura A2-2. Conexión a tierra de la vaina soldada al termopar

Fuentes consultadas:

Dr. Celso Aldao, Departamento de Física, Facultad de Ingeniería; División Catalizadores y Superficies, INTEMA, UNMDP-CONICET.

Ing. Raúl Rivera, Laboratorio de Procesos y Mediciones de Señales (LPMS), Departamento de Electrónica, Facultad de Ingeniería-UNMDP.

APÉNDICE 3 - CONDUCTIMETRÍA

Definiciones y conceptos básicos

Conductancia y conductividad electrolítica

- Conductancia es la capacidad de conducir corriente eléctrica; en un circuito eléctrico establece la relación entre la corriente y la tensión.

Unidades = I/U = Siemens (= 1/Ohm o "MHO")

En soluciones acuosas → por los iones presentes

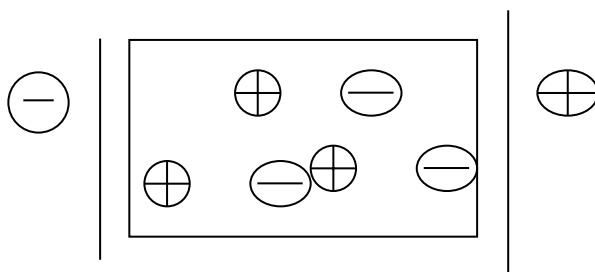


Figura A3-1. La conductividad medida para un electrolito depende de la relación entre la distancia L y el área A ó constante de celda $k_c (= L/A)$

- Conductividad es la conductancia específica de una sustancia
 - Unidades de $k = I/U \cdot (L/A) = \text{Siemens} \cdot \text{centímetro}^{-1}$
 - $Kc = L/A \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \text{constante de celda}$
- Conductividad equivalente es la conductividad por unidad de concentración
 - Unidades de $\Lambda = k/C = \text{Siemens} \cdot \text{centímetro}^{-1} \cdot \text{litro} \cdot \text{mol}^{-1}$

Propiedad fundamental de electrolitos, válida para soluciones diluidas:

$$\kappa = k_c \sum_i \lambda_i C_i \quad (\text{A3.1})$$

Donde λ_i es la conductividad equivalente de cada ion individual, de concentración C_i ; por ejemplo

en una solución de NaOH, $\kappa = k_c \sum_i \lambda_i C_i = k_c \Lambda_{\text{NaOH}}$, con $\Lambda_{\text{NaOH}} = \lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}$.

Datos de Λ disponibles en bibliografía: la mayoría corresponden a valores de dilución infinita, Λ_0 , λ_{i0} ($C \rightarrow 0$) y a 25 °C. Con excepción de muy escasos datos de conductividades iónicas equivalentes λ_i a 25 °C

para iones individuales (Petr Vanysek, CRC, 1988) los valores a diferentes temperaturas sólo son dados para dilución infinita (Atkins y de Paula, 2002). La Tabla A3-1 muestra ejemplos útiles para el estudio cinético llevado a cabo para este libro.

Tabla A3-1. Conductividades iónicas equivalentes λ_i a dilución infinita

T(°C)	0	15	25	35	45
Na ⁺	26.5	39.77	50.1	61.54	73.73
OH ⁻	105	165.93	199.18	233.04	264.23
Ac ⁻	20.1	-	40.9	--	-

Dependencia de la conductividad con la temperatura

Es frecuente encontrar una dependencia lineal de la conductividad con la temperatura; resulta intuitivo pensar que una variación en la energía cinética de los iones involucrados afecte la medición correspondiente de conductividad de la solución.

Diferencia entre el factor de corrección F y el “slope” (α) de una solución

La conductividad de una solución depende de su composición y también de la temperatura. Muchas veces la relación k vs T es lineal, y se define como “slope” = α a la relación

$$\alpha = \frac{\partial k}{\partial T} \frac{100}{k_{25^\circ\text{C}}}; \quad (\text{A3.2})$$

Lo que equivale a la variación porcentual en la medición de conductividad, por grado que la temperatura se aleje de la Treferencia (25 °C). Este valor es característico de la solución, y depende de la composición y de la concentración de sus iones.

La mayoría de los instrumentos de medición cuenta con compensación automática de temperatura (ATC, de sus siglas en inglés, *Automatic Temperature Compensation*), es decir, que indican un valor directamente corregido, como si la medición hubiera sido realizada a la temperatura de referencia.

Este tipo de instrumentos con **ATC**, empleados para medir conductividad tienen, además de un medidor de conductancia, un sensor de temperatura e indican una lectura corregida en forma lineal para un valor de referencia (normalmente a 25 °C) asumiendo un incremento del **F %** por °C. El valor de $F = 2$ es el Standard, sin embargo puede variarse de manera que se asemeje al valor de α de la solución de trabajo.

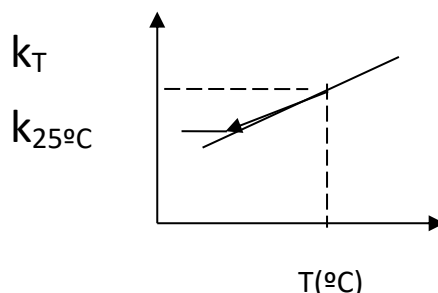


Figura A3-2. La lectura de un medidor con ATC lineal indica el valor de k corregido a 25 °C

de acuerdo a la expresión $k_{25^{\circ}\text{C}} = k_T \left[1 + \frac{F}{100} (T - 25) \right]^{-1}$

Dependencia de la conductividad con la concentración: linealización

La Tabla A3-2 muestra las mediciones de conductividad realizadas a soluciones de NaOH a diferentes concentraciones y la conductividad equivalente resultante.

Tabla A3-2. Conductividad de soluciones de NaOH a 25 °C

C (N)	κ (mS/cm)	Λ (=k/C)
0.20	42.94	214.69
0.10	22.07	220.7
0.05	11.20	223.92
0.04	9.04	226
0.03	6.87	229
0.025	5.75	230
0.01	2.38	237.9
0.00001	0.0025	249.28

La dependencia de las conductividades equivalentes Λ (= k/C) y las conductividades de soluciones de NaOH con la concentración a 25 °C se muestra en la Figura A3-3. Λ disminuye con la concentración de NaOH y de NaAc, en el caso del NaAc hasta un 25 % del valor correspondiente a dilución infinita. Sin embargo, las curvas inferiores de k (= ΛC) vs C son prácticamente rectas. Puede inferirse que una aproximación lineal es adecuada si se emplea para el valor de Λ el valor “promedio” (Λ^{av}) correspondiente a la pendiente de la recta para un ajuste lineal dentro del rango de concentraciones $0 < C < C_0$. En la Figura A3-3 se muestran a modo de ejemplo los valores obtenidos de Λ^{av} las soluciones de NaOH y NaAc (220.42 y 72.89 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente) para valores de concentración hasta un el valor máximo del rango de ajuste $C = C_0 = 0.1$ M, muy similares a los puntuales para 0.1 M (221.0 y 72.76 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$). Esta estrecha cercanía entre los valores de Λ^{av} y los de Λ correspondientes a la máxima concentración se verifica para distintos valores de C_0 ,

resultado lógico si se tiene en cuenta la funcionalidad de la conductividad con la concentración, que le da mayor peso a los de mayor concentración.

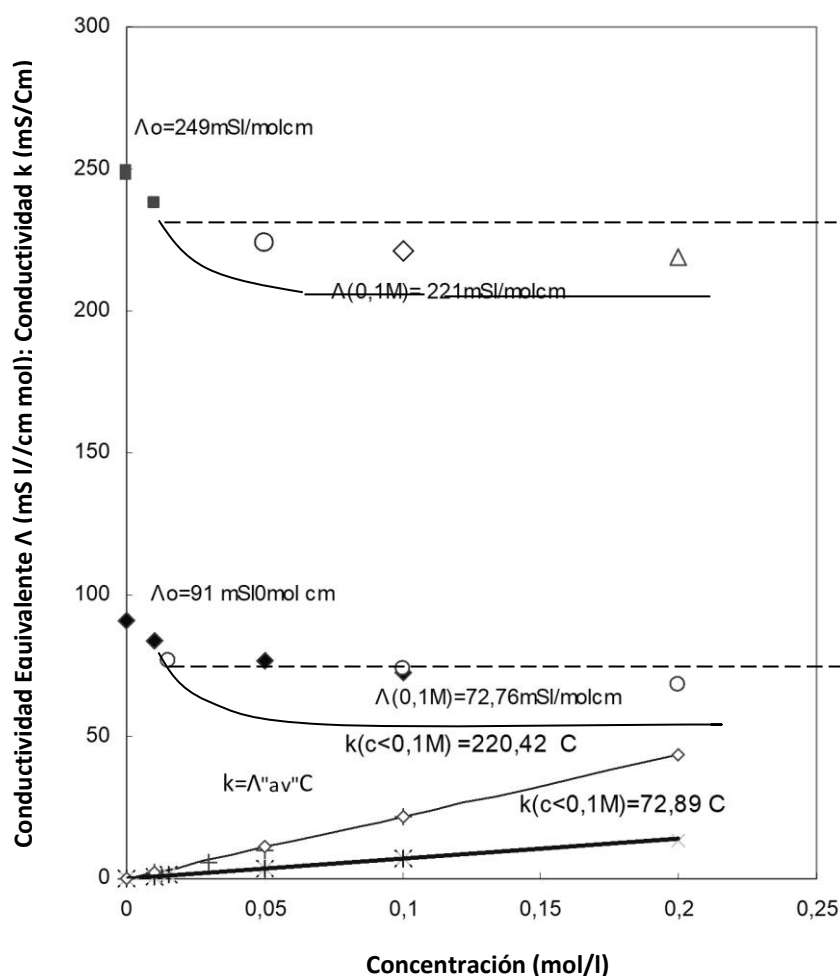


Figura A3-3. Comparación entre los valores de conductividad (recta inferior) y conductividad equivalente (curvas superiores) para NaOH y NaAc a 25 °C

Dependencia de la conductividad con la temperatura: factor ATC standard

La Figura A3-4 muestra los valores de conductividad medidos en una solución de NaOH 0.1 M. El valor de α , evaluado a partir de la pendiente recta para $F = 0$ (sin compensación) es de 1.6 %. Las mediciones con ATC Standard resultan en una ligera sobre-corrección, que se advierte como una pequeña disminución de la lectura cuando se incrementa la temperatura. Este valor de 1.6 %/ $^{\circ}\text{C}$ fue el mismo para soluciones de otras concentraciones (0.05 y 0.2 M) si el tiempo de medición no excedía unos minutos. En algunos casos se advirtieron algunos valores algo menores, pero muy posiblemente se debió a la carbonatación por exposición prolongada del agua destilada empleada al CO_2 del ambiente. Para corroborar que realmente el cambio con la temperatura se debe a la dependencia de la movilidad iónica y no a reacciones secundarias es que se titularon muestras de NaOH a diferentes tiempos.

El error por emplear la ATC standard es del 0.4 %/°C. Este no es muy significativo si se evita trabajar a temperaturas muy alejadas de los 25 °C.

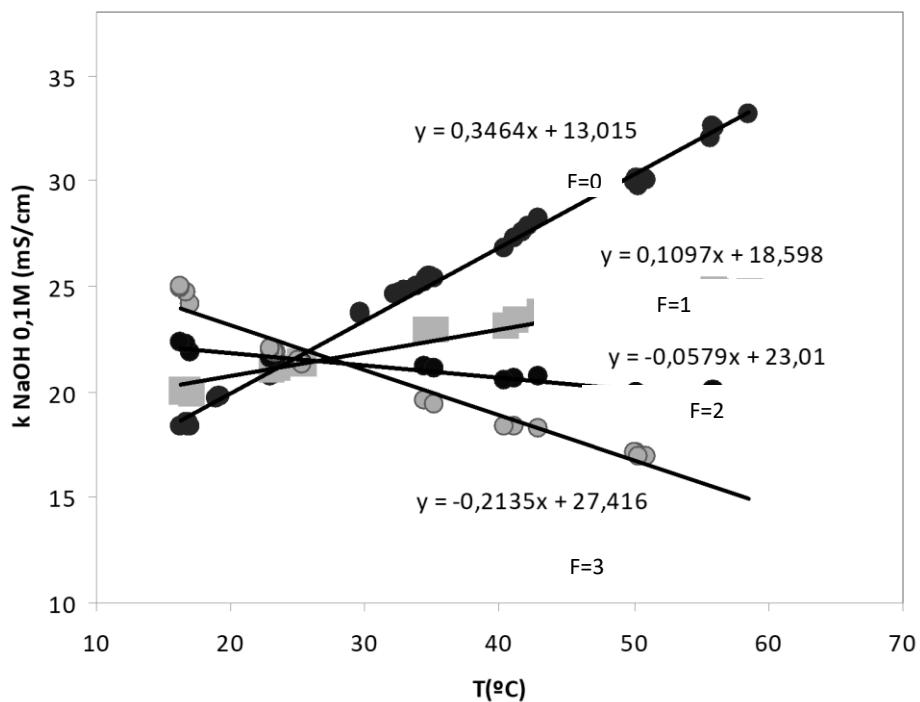


Figura A3-4. Conductividad k en una solución de NaOH 0.1 M, medida con diferentes valores de F ($= 0; 1; 2$ y 3). De la pendiente para $F = 0$ (sin compensación) y el valor a 25 °C puede obtenerse $\alpha = 1.6$ %/°C. Las curvas coinciden para $T = 25$ °C

APÉNDICE 4 - DATOS SOBRE REACTIVOS Y CATALIZADORES

Análisis de Agua de Red¹

Tabla A4-1. Análisis de agua de red

Color	-
Turbiedad	-
Olor	-
pH	7.7
Residuo	
Por evaporación (mg/l)	787
Conductimétrico	-
Dureza total (CO ₃ Ca)	140
Alcalinidad (en CO ₃ Ca Total)	508
IONES(mg/l)	
Cloruros	80
Sulfatos	24
Nitratos	13
Nitritos	0.06
Amoníaco	0.05
Cloruro residual	0.05
Flúor	0.4
Arsénico	-
Hierro Total	-
Manganeso	-
Calcio	33
Magnesio	14

¹Datos proporcionados por Obras Sanitarias (OSSE) Mar del Plata.

Análisis de distribución de tamaños – Resina KASTEL C301M

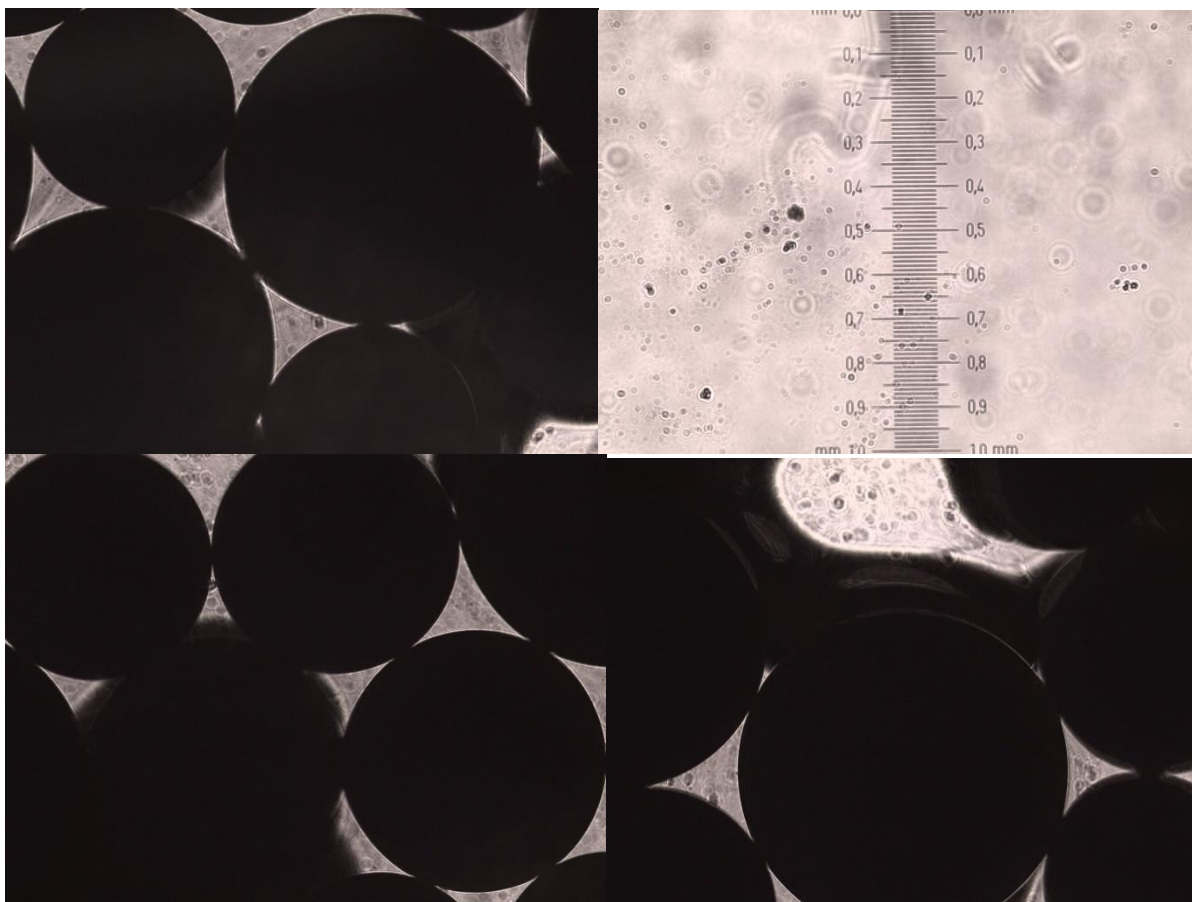
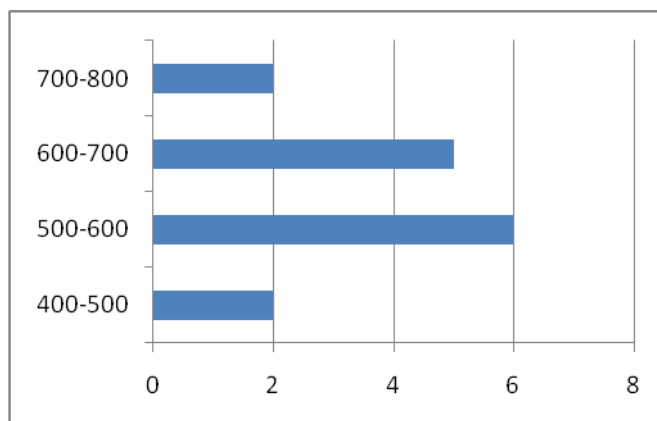


FOTO 1	FOTO 2	FOTO 3
700	540	690
550	500	500
470	600	760
640	600	540
440	640	500

RESULTADO **580 ± 90** **micrones**



APÉNDICE 5 - FORMULAS DE APROXIMACIÓN LINEAL

Las fórmulas de aproximación lineal son aproximaciones para los balances de masa en la partícula expresadas en función de concentraciones promediadas en todo el volumen de la pastilla

$$\bar{q} = \frac{\text{moles totales en pastilla}}{\text{volumen pastilla}} = \frac{\int_0^R q \, 4\pi r^2 dr}{\frac{4}{3}\pi R^3} \quad (\text{A5.1})$$

Su empleo permite la resolución de ecuaciones utilizadas en estudios cinéticos y para el diseño de reactores.

Fórmulas de aproximación lineal para sistemas con reacción superficial reversible, mecanismo difusivo controlante

La más simple de todas tiene la forma general, en términos de q

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = ka (q^* - \bar{q}) \quad (\text{A5.2})$$

La Figura A5.1 muestra los diferentes pasos involucrados en la dinámica de la reacción y difusión en una partícula porosa

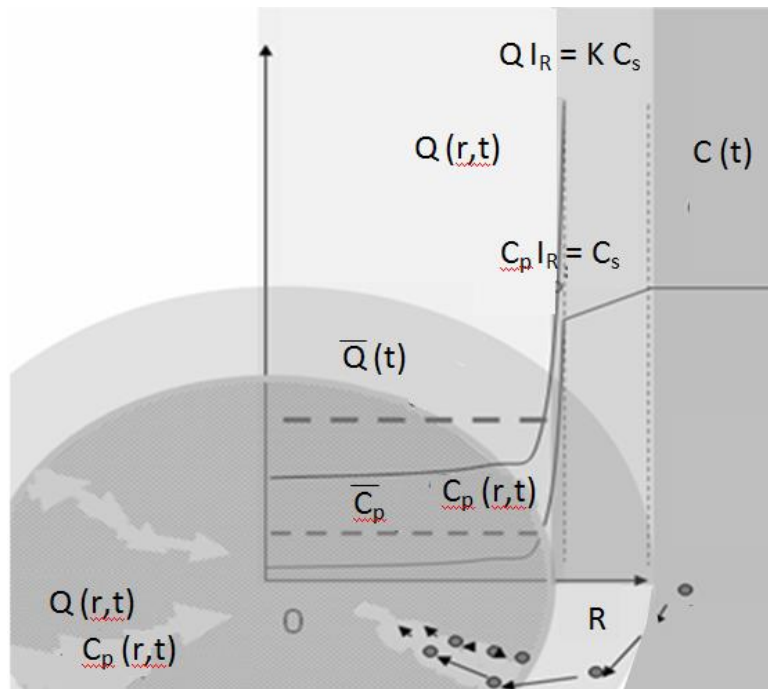


Figura A5.1 Perfiles de concentración de reactivo para reacción reversible y control difusivo

El reactivo atraviesa la película externa a la partícula y difunde en los poros. La velocidad directa e inversa de la reacción reversible en la superficie es mucho mayor a la de difusión, y por lo tanto puede asumirse que la concentración de la fase inmovilizada Q en un punto cualquiera de la superficie interna es la correspondiente al equilibrio con la concentración C_p en el poro, $Q=KC_p$, y por lo tanto $q=K_e C_p$.

Dado que cantidad de reactivo en la delgada capa exterior es despreciable en relación a la cantidad total contenida en su interior, cuando no existe reacción química irreversible en la partícula el flujo de reactivo desde el seno de la fase fluida hacia la partícula dN/dt es proporcional al incremento de la concentración media en la partícula

$$\frac{dN}{dt} = \frac{4\pi R^3}{3} \frac{d\bar{q}}{dt} \quad (A5.3)$$

Difusión en el film como mecanismo controlante

El flujo de reactivo en el film es igual al producto del área externa, el coeficiente de difusión k_f , y la diferencia entre la concentración en el seno del fluido y la del fluido en contacto con la superficie,

$$\frac{dN}{dt} = 4\pi R^2 k_f (C - C_s) \quad (A5.4)$$

donde $k_f = \frac{D_m}{\delta}$ (Sherwood et al.,1979). Reemplazando el flujo de acuerdo a la Ecuación (A5.3) y considerando que el valor de la concentración promedio en el interior es igual al de la concentración en cualquier punto, y que C y C_s son $C = q_\infty/K_e$ y $C_s = \bar{q}/K_e$ respectivamente, el balance en la partícula resulta

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{k_{a\text{film}}}{K_e} (q_\infty - \bar{q}) \quad (A5.5)$$

Donde

$$k_{a\text{film}} = \frac{3k_{\text{film}}}{R}$$

Integrando la LDF (A5.5) con la condición inicial $\bar{q}(0) = 0$, y considerando que la concentración C permanece constante, se llega a la (5.31) con $S = k_{a\text{film}} / K_e = \tau_{\text{film}}^{-1}$.

Difusión intraparticular como mecanismo controlante

El flujo es igual a

$$\frac{dN}{dt} = 4\pi R^2 \left. \frac{\partial C_p}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (A5.6)$$

A diferencia del control por reacción química reversible o en el film, en que la respuesta fraccional de la concentración en el sólido ante un cambio escalón en la concentración C del medio puede determinarse rápidamente mediante la resolución de una ODE, en este caso la determinación requiere

mayor trabajo debido a que está involucrada una PDE que debe resolverse para determinar los perfiles de concentración en el interior de la partícula. Para $k_s=0$, el balance de masa (5.24) resulta

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p \nabla^2 C_p - (1 - \varepsilon_p) \frac{\partial Q}{\partial t} \quad (\text{A5.7})$$

donde

$$D_p = \varepsilon_p (D_m^{-1} + D_K^{-1})^{-1} / t_o \quad (\text{A5.8})$$

Dado que bajo control difusivo $Q=KC_p$ y $q=K_e C_p$, pueden obtenerse los balances de masa equivalentes en términos de C_p y de q

$$\frac{dC_p}{dt} = D_e \nabla^2 C_p \quad (\text{A5.9})$$

$$\frac{dq}{dt} = D_e \nabla^2 q \quad (\text{A5.10})$$

donde

$$D_e = \frac{D_p}{K_e}$$

Es importante notar que la forma de la (A5.9) y la A(5.10) coincide con la de (A5.7) cuando si se considera nulo o despreciable el último término, correspondiente a la acumulación en el sólido. Debe advertirse que, sin embargo, el significado de la difusividad equivalente es muy diferente: D_p está asociado exclusivamente a la difusión molecular y Knudsen, procesos con una dependencia muy leve con la temperatura; mientras que D_e considera además la constante K_e , cuya dependencia con la temperatura es exponencial

La fórmula lineal aproximada más simple para el balance (A5.10) con las condiciones inicial y de contorno

$$q(r,0) = 0 \quad \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad q(R,t) = K_e C_s = K_e C \quad (\text{A5.11})$$

es la conocida LDF utilizada ampliamente en el estudio de adsorción en materiales porosos y cromatografía (Glueckauf, 1955)

$$\frac{dq}{dt} = \frac{k_{a^{in}}}{K_e} (q_{\infty} - q) \quad (\text{A5.12})$$

donde $k_{a^{in}} = 15 D_p / R^2$; con D_p definido por (A5.8) en aquellos casos en que el aporte de la difusión superficial pueda considerarse despreciable.

Integrando la LDF (A5.12) con la condición inicial $\bar{q}(0) = 0$, y considerando que la concentración C permanece constante, se llega a una expresión idéntica la (5.31) con una pendiente

$$S = k_{a\text{int}} / K_e = \tau_{in}^{-1}$$

Significado de ka en LDF para la difusión como mecanismo controlante

La expresión (A5.2) puede emplearse para representar la dinámica de la partícula para control difusivo en forma general, contemplando el aporte simultáneo de la resistencia difusiva a la transferencia de masa en el film y en el interior. El significado de ka puede comprenderse notando la analogía entre el flujo de un reactivo en virtud de una diferencia de concentración y el flujo calórico en virtud de una diferencia de temperatura, y de qué manera corresponden ambos a un sistema de dos resistencias en serie. El flujo de reactivo hacia la partícula por unidad de volumen es

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{af} (C - C_s) \quad (\text{A5.13})$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_{a\text{int}} (C_s - \bar{C}_p) \quad (\text{A5.14})$$

De la suma de (A.13) y (A.14) puede obtenerse la expresión que considera la fuerza impulsora total

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_a (C - \bar{C}_p) \quad (\text{A5.15})$$

donde

$$k_a^{-1} = k_{a\text{int}}^{-1} + k_{af}^{-1} \quad (\text{A5.16})$$

La inversa del coeficiente k_a representa la resistencia difusiva total a la transferencia de masa, y es igual a la suma de la resistencia difusiva interna y externa a la partícula.

Para relacionar la resistencia difusiva al coeficiente ka definido por (A5.2), que corresponde a un sistema de primer orden con un tiempo de respuesta asociado a las resistencias difusivas a la transferencia de masa igual a $\tau_d = ka^{-1}$, se reescribe la LDF (A5.15) en términos de la cantidad total de reactivo por unidad de volumen de la partícula, notando que $q^* = K_e C$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{k_a}{K_e} (K_e C - \bar{q}) \quad (\text{A5.17})$$

Comparando los coeficientes de la (A5.2) y (A5.17) vemos que $ka = k_a / K_e$

La LDF (A5.17) corresponde a un sistema de primer orden que describe la evolución en la cantidad media de reactivo q en la partícula ante cambios en la concentración del medio C , con una ganancia K_e y una constante de tiempo igual a la inversa de ka

$$\tau_d = ka^{-1} = K_e k_a^{-1} \quad (\text{A5.18})$$

La constante de tiempo es igual al producto de una resistencia –la resistencia difusiva a la transferencia de masa total- por una capacidad.

Nomenclatura del Apéndice 5

C	Concentración en la fase fluida (gmol/m ³)
C_s	Concentración en la superficie externa de la partícula (gmol/m ³)
C_p	Concentración en los poros (gmol/m ³)
C_i	Concentración inicial (gmol/m ³)
D	Difusividad (m ² /s)
D_p	Difusividad intraparticular (m ² /s)
D_m	Difusividad molecular (m ² /s)
D_K	Difusividad Knudsen (m ² /s)
K	Constante de Henry, $K = Q^*/C$
ka	Coeficiente de transferencia de masa por área específica superficial (s ⁻¹)
k_f	Coeficiente de difusión en el film (m/s)
K_e	Parámetro definido como $K_e = q/C$ (adimensional)
K_{ER}	Constante de equilibrio reversible de la reacción de intercambio ($=k/k'$)
N	Número de moles de reactivo (grmol)
Q	Concentración de Sodio en la fase sólida (eq/volumen sólido)
Q_m	Cantidad total de sitios de intercambio (eq/m ³)
q	Concentración de Sodio total en la partícula (eq/volumen de partícula)
q_r	Concentración de reactivo total en la resina (eq/volumen de resina)
r	Distancia Radial (m)
R	Radio de la partícula (m)
t	Tiempo (s)
T	Temperatura (°C)

Símbolos griegos

α	Relación de capacidad entre las fases (adimensional)
δ	Espesor del film externo a la partícula (m)
ε_p	Porosidad de la partícula (adimensional)

τ_d	Constante de tiempo para control difusivo (s)
τ_{film}	Constante de tiempo para control difusivo en el film (s)
τ_{in}	Constante de tiempo para control difusivo intraparticular (s)

Superíndices

*	equilibrio
-	valor medio

Subíndices

∞	valor final
e	valor efectivo

